PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 11 — 1. Juni 1930 — Redaktionsschluß für Nr. 13 am 10. Juni 1930. — 31. Jahrgang

INHALT:

F. A. Schulze, Wilhelm Feussner. S. 513.

Originalmitteilungen:

A. Dadieu u. K. W. F. Kohlrausch, Der Ramaneffekt in binären Gemischen. S. 514.

A. J. Rothe, Zur Frage der Restionen in der intermittierenden Glimmentladung. S. 520.

H. Margenau, Über die Veränderlichkeit der Anzahl freier Metallelektronen mit der Temperatur. S. 540.

P. C. Mahanti, Über das Dipolmoment homologer Reihen. S. 546.

H. Dingler, Über eine exakte philosophische Methode, welche auch für die Physik relevant ist. S. 555.

Besprechungen:

J. Nikuradse, Untersuchungen über die Strömungen des Wassers in konvergenten und divergenten Kanälen. S. 558.

M. Planck, Das Weltbild der neuen Physik. S. 558.

H. Barkhausen, Elektronen-Röhren. 3. Bd. S. 559.

W. Gerlach u. E. Schweitzer, Die chemische Emissionsspektralanalyse. S. 559.

C. A. Bjerknes, Niels Henrik Abel. S. 559.

L. Schrutka, Theorie und Praxis des logarithmischen Rechenschiebers. S. 560.

A. Defretin, Cours d'électricité industrielle. Tome I. S. 560.

Tagesereignisse. S. 560.

Personalien. S. 560.

Wilhelm Feussner.

Von F. A. Schulze.

Es sei hier in Pietät des im hohen Alter von 85 Jahren gestorbenen Vertreters der theoretischen Physik an der Universität Marburg i. H., Wilhelm Feussner, gedacht. Mit ihm ist wieder einer der Physiker heimgegangen, die noch ganz der Denkweise und dem Ideenkreis der großen klassischen Epoche der Physik angehörten, die durch die Namen G. Kirchhoff, H. v. Helmholtz, H. Hertz gekennzeichnet ist. Sie erscheint neben der modernen vom Ausgang des vergangenen Jahrhunderts anhebenden neuen Periode der Physik mit ihren so vielgestaltigen gänzlich neuartigen Gedanken, mit ihrer beispiellosen Kühnheit in der Kritik und Umgestaltung alteingewurzelter Vorstellungen von einer Abrundung, relativen Einfachheit und schönen Geschlossenheit, um die sie die heutige Physik wohl manchmal beneiden könnte, die tastend ihren Weg suchen muß, um die Fülle neuer Erscheinungen deuten zu können.

Der äußere Lebensgang Feussners ist einfach gewesen. Er ist 1843 in Hanau geboren, hat seine Jugendzeit zunächst dort, dann in Rinteln und in Marburg verlebt. Seine akademische Ausbildung empfing er in Heidelberg, wo er noch bei G. Kirchhoff hörte, und in Marburg, wo noch Gerling, der Freund von Gauß, lehrte. 1867 erwarb er sich mit der Abhandlung: „Über die Messung der Wärme durch die Veränderung der elektrischen Widerstände mit der Temperatur" sowohl die Doktorwürde als auch die Venia docendi. Es handelt sich in dieser Arbeit

um die zweckmäßigste Ausführung und Gestaltung der damals kurz zuvor von Svanberg angegebenen, heute als Bolometer bezeichneten Anordnung und enthält einige auch heute noch beachtenswerte Angaben und Überlegungen hierzu.

1880 wurde er zum a. o. Professor, 1908 zum ordentlichen Honorarprofessor an der Universität Marburg ernannt. 1918 trat er in den Ruhestand, nach über 50jähriger Dozententätigkeit, der er sich stets mit größter Hingebung und Pflichttreue gewidmet hat. Er hat voll den großen Aufschwung der Universität Marburg seit 1866 miterlebt, deren Studentenzahl seitdem auf das rund Zehnfache zugenommen hat. Speziell in der Physik dokumentiert er sich darin, daß Gerling ein aus etwa sechs Räumen bestehendes Institut hatte — für damalige Zeiten ein immerhin schon beträchtliches Institut — während sich seit 1915 die Physik in Marburg eines großen zweistöckigen ganz modern eingerichteten Instituts erfreut, in das Feussner noch mit eingezogen ist. Wenn Feussner auch gelegentlich verschiedene Gebiete der Physik in seinen meist in den Marburger Sitzungberichten veröffentlichten Arbeiten behandelt hat, so galt doch sein Hauptinteresse der Optik, und in dieser besonders den so überaus reizvollen Interferenzerscheinungen, deren Theorie er in einer Reihe von Arbeiten nach verschiedenen Richtungen hin ausbaute; namentlich seien seine Ausführungen zur Theorie der Erscheinungen an keilförmigen Blättchen genannt. Er galt auf diesem Gebiet bald als anerkannter Spezialist, so daß ihm die Bearbeitung der Abschnitte über Interferenz und über Polarisation in dem Handbuch der Physik von Winkelmann übertragen wurde. Auch in der zweiten Auflage dieses Handbuches hat er die Interferenz bearbeitet. Unter Hinzufügung und Hineinarbeitung des inzwischen dazugekommenen Materials hat er dann nochmals die Interferenz zusammen mit L. Janicki in dem Handbuch der Physikalischen Optik von E. Gehrcke behandelt. Nach seinem Rücktritt vom Lehramt 1918 war ihm noch ein Jahrzehnt wohlverdienter Ruhe im Schoße seiner Familie an der Seite seiner treuen Gattin zu verleben gegönnt. Im Jubiläumsjahr 1927 des 400jährigen Bestehens der Universität konnte er noch das seltene 60jährige Dozentenjubiläum feiern. Das Lebensbild wäre nicht vollständig, wenn ich nicht noch seiner treudeutschen Gesinnung gedächte, der Begeisterung für sein deutsches Vaterland, die ihn beseelte. Stille Arbeit und treue Pflichterfüllung war sein Lebensglück.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Der Ramaneffekt in binären Gemischen.

Von A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch.

Anläßlich einer in dieser Zeitschrift[1]) veröffentlichten Mitteilung über die Ergebnisse einiger den Ramaneffekt betreffenden Versuche wurde auch kurz die Frage behandelt, ob sich das Ramanspektrum eines Gemisches zweier Substanzen rein additiv aus den Spektren der beiden Partner zusammensetzt, oder ob durch die beim Mischen eintretende Veränderung im Charakter der Nachbarmoleküle eine Störung der reinen Superposition eintreten könne. In letzterem Falle müßten die zwischenmolekularen Kräfte offenbar im Stande sein, die molekularen Eigenfrequenzen zu beeinflussen oder gar zu neuen Schwingungen der Nachbarmoleküle bzw. einzelner Teile derselben gegeneinander Anlaß zu geben. — Bei Versuchen mit Mischungen von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, ja sogar von Essigsäure und Wasser konnten damals keinerlei Anzeichen für eine solche Störung der Additivität der Spektren wahrgenommen und es konnten so die analogen Ergebnisse von Carelli, Pringsheim, Rosen[1]) bestätigt werden.

1) A. Dadieu, K. W. F. Kohlrausch, Physik. Zeitschr. **30**, 384, 1929.

1) A. Carelli, P. Pringsheim, B. Rosen, Zeitschr. f. Phys. **51**, 511, 1928.

Im Verlauf unserer weiteren Versuche über den Ramaneffekt[1]) hat sich jedoch neuerdings der Verdacht eingestellt, daß unter den Linien, die sich im Ramanspektrum einer reinen Substanz befinden, auch solche seien, die ihren Ursprung zwischenmolekularen Kräften verdanken, da ihr Vorhandensein zu den Schwingungsmöglichkeiten innerhalb des Moleküles im Widerspruch zu stehen scheint. Dazu kommt, daß schon von mehreren Seiten auf Unterschiede verwiesen wurde, die sich in den Ramanspektren derselben Substanz in gasförmigem und flüssigem Zustand einstellen; es sei diesbezüglich erinnert an den Befund bei Ammoniak und Äthan[2]). Verwiesen sei auch auf eine vorläufige Mitteilung P. Krishnamurtis[3]), der mit Flüssigkeit bzw. Kristallpulver arbeitend über Unterschiede bei Benzophenon und zwar bezeichnenderweise bei der zur $C=O$-Gruppe gehörigen Ramanfrequenz berichtet; also gerade bei der Frequenz jener Gruppe, die wegen ihres starken Dipolmomentes in dem sonst dipolfreien Molekül bei Assoziation wahrscheinlich am meisten in Mitleidenschaft gezogen wird. Andererseits berichten Harkins-Gans-Bowers[4]) über Messungen an Schwefeldioxyd gelöst in Wasser, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, bei denen anscheinend kein Einfluß des Lösungsmittels bemerkt wurde, obwohl SO_2 ein kräftiges Dipolmoment besitzt und das einemal in dipolfreiem (CCl_4, C_6H_6), das anderemal in dipolhältigem Mittel (H_2O) gelöst war.

Eine eindeutige Antwort geben die bisher erwähnten Beobachtungen nicht auf die Frage, ob nicht — vielleicht nur unter besonders günstigen Umständen — eine Änderung der Ramanspektren in Mischungen eintreten kann und daher glauben wir, daß ein weiterer experimenteller Beitrag zur Klärung dieser Angelegenheit von Interesse sein dürfte.

Das im folgenden mitgeteilte Zahlenmaterial stützt sich auf die Ramanspektren von 15 binären Flüssigkeitsgemischen, von denen zwei auch bei höherer Temperatur untersucht wurden. Von einer ausführlichen Wiedergabe der ausgemessenen Spektren wurde zur Platzersparnis abgesehen und das Ergebnis der Zuordnung vorweggenommen. Einige Angaben über die Versuchsbedingungen bei den insgesamt 17 Aufnahmen sind im Anhange zusammengestellt; die Nummern innerhalb der folgenden Tabellen verweisen auf diese Zusammenstellung. — Bezüglich der Versuchsanordnung vergleiche man unsere zitierten Arbeiten in den Wiener Berichten.

In den Tab. I—VII sind die gefundenen Ramanfrequenzen (gemessen in Wellenzahlen, u. zw. in cm^{-1}) nach Substanzen (daneben die molaren Mischungsverhältnisse) geordnet; die z. B. im Spektrum der Mischung Nr. 12 (Essigsäure-Äther) gefundenen Frequenzen sind daher zum Teil in der Essigsäuretabelle V, zum Teil in der Äthertabelle IV eingetragen. Da in keinem der untersuchten Fälle im Spektrum des Gemisches Linien auftraten, die nicht schon im Spektrum der reinen Substanzen vorhanden sind, so kann man umgekehrt aus den Angaben der Tab. I—VII jedes Mischspektrum restlos zusammensetzen. — Die mit Stern bezeichneten Frequenzen treten auch blauverschoben auf. Die in Klammern beigesetzten Ziffern beziehen sich auf die geschätzte relative Intensität; b bedeutet „breit", d . . . „doppelt". Die Angaben über die Frequenzen der reinen Substanzen sind der besseren Vergleichbarkeit wegen nur unseren eigenen Beobachtungen an der gleichen Apparatur entnommen.

Tab. I und II beziehen sich auf Benzol und Chloroform, von denen ersteres kein Dipolmoment besitzt, letzteres ein verhältnismäßig kleines. Ihre Mischung verhält sich nahe ideal, z. B. sind die Abweichungen vom Raoultschen Gesetz nur gering, der Verlauf der Totaldampfdruckkurve als Funktion der molaren Zusammensetzung des Gemisches zeigt nur eine schwache negative Abweichung von der Geraden. Dagegen verhalten sich die Mischungen mit Substanzen mit starkem Dipolmoment keineswegs ideal; die Mischung Chloroform-Azeton zeigt z. B. starke negative Abweichungen vom Raoultschen Gesetz, die Mischung Benzol-Essigsäure zeigt positive Abweichung. Dies wird allgemein als Anzeichen von Assoziation aufgefaßt u. zw. in dem Sinne, daß (vgl. Euckens Lehrbuch der chemischen Physik, z. B. S. 454) insbesondere bei negativer Abweichung die Anziehung zwischen den verschiedenartigen Molekülen des Gemisches größer ist als zwischen den gleichartigen und es zur Bildung von locker gebundenen Mischmolekülen kommt. — Ein Einfluß dieser Erscheinung auf das Ramanspektrum ist jedoch in den Tab. I und II nicht zu konstatieren; innerhalb der hier erzielten Versuchsgenauigkeit stimmen die Frequenzwerte, die in den Mischungen gefunden wurden, untereinander und mit denen der reinen Substanzen vollkommen überein, ebenso wie dies seinerzeit an den Mischungen Benzol-Tetrachlorkohlenstoff fest-

1) A. Dadieu, K. W. F. Kohlrausch, Wiener Ber. **138**, 41, 335, 419, 607, 651, 799, 1929; **139**, 77, 1930.

2) Vgl. dazu P. Daure, Ann. de phys. **12**, 375, 1929; A. Carelli, P. Pringsheim, B. Rosen, l. c.; R. W. Wood, Phil. Mag. **7**, 744, 1929; R. G. Dickinson, R. T. Dillon, F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 582, 1929; ferner A. Dadieu, K. W. F. Kohlrausch, Naturwiss. **18**, 154, 1930; J. B. Austin, Nature **125**, 464, 1930.

3) P. Krishnamurti, Nature **125**, 463, 1930.

4) W. D. Harkins, D. M. Gans, H. E. Bowers, Nature **125**, 464, 1930.

Tabelle I. Benzol C_6H_6.

Benzol	602 (3)	844 (1)	991 (10)	1178 (3)	1586 (3b)	1603 (1)	2945 (4b)	3056 (8d)
1) „ + Chloroform 1:1	610 (5)	855 (3)	994 (12)	1179 (6)	1593 (3)	1604 (2)	2949 (½)	3058 (5d)
2) „ + Essigsäure 16° 1:1	608 (5)	848 (3)	995 (10)	1182 (4)	1584 (3)	1603 (2)	2940 (6b)	3062 (5d)
3) „ + Essigsäure 68° 1:1	608 (3)	849 (3)	993 (8)	1180 (3)	1583 (3)	1594 (0)	2945 (4b)	3052 (5d)
4) „ + Benzoesäure 35° 1:0,064	606 (5)	847 (2)	995 (10d)	1181 (2)	1596 (5sb)		2951 (5)	3061 (10b)
5) „ + Benzoesäure 75° 1:0,28	613 (2b)	851 (½)	998 (10d)	1180 (3)	1582 (½)	1603 (3)	2948 (2)	3060 (5d)

Tabelle II. Chloroform $CHCl_3$.

Chloroform	259 (6)*	364 (5)*	667 (5)*	759 (4b)	1215 (2b)	3015 (3b)
1) „ + Benzol 1:1	259 (10)*	364 (8)*	668 (8)*	761 (5b)	1214 (1)	3007 (5)
6) „ + Aether 1:1	260 (8)*	363 (7)*	664 (7)*	757 (5b)	—	3008 (3)
7) „ + Methylazetat 1:1	260 (10)*	365 (8)*	670 (6)*	760 (3b)	—	3018 (5)
8) „ + Azeton 1:1	257 (7)*	362 (6)*	665 (6)	753 (3b)	1208 (1sb)	3014 (4b)

gestellt wurde. Ein einziges Anzeichen ist dafür vorhanden, daß das Benzolmolekül nicht ganz unverändert bleibt; die Frequenz 2945 hat im reinen Benzol eine etwas höhere Intensität als die Frequenz 602; in den Mischungen mit Benzoesäure, in denen Benzol im Überschuß ist, wird hieran wenig geändert, während in der Mischung mit Chloroform die Intensität von 2945 relativ gegen 610 stark zurückgeht. Nun ist die Frequenz 2945 gerade jene, die, wie wir gezeigt haben (Phys. Zeitschr. l. c.), am empfindlichsten gegen Veränderungen im Benzolmolekül ist. Daß dieser Effekt bei der Mischung mit Essigsäure scheinbar nicht eintritt, ist kein Widerspruch dagegen, weil dieselbe Frequenz auch dem Essigsäuremolekül angehört.

Anschließend an die beiden ersten Tabellen sei noch eine nicht zum Thema dieser Arbeit gehörige Bemerkung gestattet. Im Spektrum der Mischung Benzol-Chloroform sind die vier Linien tiefster Frequenz die folgenden: 259 (10), 364 (8), 610 (5), 668 (8); von diesen treten die Chloroformlinien 259, 364, 668 blauverschoben auf, die Benzollinie 610 dagegen nicht. Analoges gilt für die Mischung Chloroform-Äther; die Ätherlinie 439 (4) tritt nicht antistokesch auf, im Gegensatz zur viel höheren Chloroformfrequenz 664. Dies zeigt wieder, daß — wie wir schon einmal bemerkten — unter einigermaßen vergleichbaren Verhältnissen die Frequenzen der halogenhaltigen Substanzen wesentlich leichter blauverschoben erregt werden können, als ungefähr gleich hohe Frequenzen anderer Substanzen.

Die beiden Tab. III und IV zeigen, daß auch die Frequenzen des Alkohol- bzw. Äthermoleküles durch Auswechseln der Nachbarmoleküle nicht wesentlich in Mitleidenschaft gezogen werden. Dies ist insbesondere bei Alkohol mit der exponierten und mit Dipolmoment behafteten *C—OH*-Gruppe vielleicht nicht zu erwarten gewesen; daß die einzige merkliche Abweichung — 1038 gegen 1050 in Alkohol + Hexachloräthan — ein reeller Effekt ist, ist im Hinblick auf das für einen solchen Effekt ungünstige Mischungsverhältnis wohl nicht anzunehmen. Die Mischungen mit Essigsäure verhalten sich bezgl. Ramaneffekt durchaus normal; ebenso die Mischung Äther-Chloroform, obwohl in letzterem Falle nach dem sonstigen physikalisch-chemischen Verhalten auf wechselseitige Assoziation der beiden Molekülarten, also auf Veränderung gegenüber den Verhältnissen in den reinen Substanzen zu schließen wäre. Anscheinend sind die diese Assoziation bewirkenden zwischenmolekularen Kräfte neben den für die Ramanfrequenzen maßgebenden innermolekularen Kräften hier zu vernachlässigen.

Der Fall der in Tab. V behandelten Essigsäure erscheint deshalb für die hier aufgeworfene Frage von besonderem Interesse, weil Eucken und Meyer[1]) durch Bestimmung des Molekulargewichtes im Dampfzustand den Nachweis der Doppelmolekülbildung erbracht haben. Es wäre also recht gut denkbar, daß die eine oder andere Frequenz des Ramanspektrums dieser im flüssigen Zustand voraussichtlich noch stärker vorhandenen Assoziation ihren Ursprung verdankt. Schwache Anzeichen, daß sich beim Übergang von der reinen Substanz zu den Mischungen in dieser Hinsicht etwas an den für das Ramanspektrum maßgebenden molekularen Bedingungen ändert, sind in der Tat in Tab. V vorhanden. Nimmt man die Intensität der nur in Essigsäure und weder in Benzol noch in Äther, Alkohol und Wasser vorkommenden Frequenz 1360 als Vergleichsbasis, so ergibt sich für die Intensität der tiefsten Frequenz 440: Sie bleibt nahe unverändert in Wasser- und Alkoholgemischen, also in den Substanzen mit relativ hoher Dielektrizitätskonstante und mit kräftigem Dipolmoment; sie erscheint verstärkt in der Ätherlösung und merklich abgeschwächt in den Benzollösungen. Auffallend ist ferner, daß die kräftige Frequenz

1) A. Eucken, L. Meyer, Zeitschr. phys. Chem. **5**, 452, 1929.

Tabelle III. Aethyl-Alkohol C_2H_5OH.

	Alkohol	431 (1)	880 (5)	1050 (3)	1098 (1)	1276 (1)	1457 (4b)	2873 (5b)	2926 (8b)	2974 (5)		
9)	,, + Hexachloräthan 1:0,072	428 (2)	878 (2)	1038 ($^1/_2$)	—	—	1448 (1b)	2878 (2b)	2926 (4b)	2970 (2)		
10)	,, + Essigsäure 1:1	459 (3)	880 (10)	1050 (3)	—	1270 (1)	1452 (5)	2880 (5)	2935 (10b)	2975 (5)		
11)	,, + Benzoesäure 1:0,113	—	881 (5b)	1048 ($^1/_2$)	—	1272 (1b)	1454 (3)	2872 (4sb)	2924 (5b)	2979 (5b)		

Tabelle IV. Diaethyl-Aether $C_2H_5OC_2H_5$.

	Aether	436 (5)	510 (1)	840 (5)	928 (3)	1037 (4)	1147 (3)	1276 (4b)	1454 (5b)	2866 (10b)	2932 (10)	2980 (8b)
12)	,, + Essigsäure 1:1	438 (5)	—	840 (3b)	938 ($^1/_2$)	1036 (2)	1155 (3)	1270 (1b)	1452 (5b)	2872 (3)	2934 (10b)	2971 (5b)
13)	,, + Hexachloräthan 1:0,16	431 (3b)	—	840 (0)	922 (0)	1030 ($^1/_4$)	1154 ($^1/_2$)	1275 (0)	1452 (2)	2855 (3b)	2932 (2)	2978 (2b)
6)	,, + Chloroform 1:1	439 (4)	—	843 (3b)	930 (1)	1018 (2)	1154 (2)	1277 (1)	1450 (4b)	2868 (6)	2929 (6b)	2976 (4b)
14)	,, + Benzoesäure 1:0,085	435 (6)	—	837 (5)	917 (2)	1039 (3)	1157 (5b)	1271 (2b)	1458 (5b)	2862 (4b)	2930 (5)	2974 (5sb)

Tabelle V. Essigsäure CH_3COOH.

	Essigsäure	440 (3)	614 (5)	889 (6)	1280 (1b)	1368 (4b)	1432 (4b)		1669 (4b)		2940 (10b)
2)	,, + Benzol 16° 1:1	448 (0)	608 (5)	892 (4)	—	1362 (2)	1411 (0)	1480 (0)	1656 (2)		2940 (6b)
3)	,, + Benzol 68° 1:1	—	608 (3)	892 (2)	—	1352 (2)	1418 (0)	1475 (0)	1641 (0)		2945 (4b)
12)	,, + Äther 1:1	438 (5)	616 (3)	895 (3)	1270 (1b)	1342 (3)	1452 (5b)		1664 ($^1/_2$)	1750 ($^1/_2$)	2934 (10b)
10)	,, + Alkohol 1:1	439 (3)	617 (4sb)	880 (10)	1270 (1)	1352 (4)	1452 (5)		1706 (3)		2935 (10b)
15)	,, + Wasser 1:1	451 (2)	623 (3b)	893 (6b)	1267 (2b)	1361 (3)	1429 (3sb)		1676 (2b)		2940 (10b)

Tabelle VI. Benzoesäure C_6H_5COOH.

4)	Benzoesäure + Benzol 35° 0,064:1	—	605 (5)	—	794 (2)	—	995 (10d)	1182 (2)	1289 (1)	1596 (5)	1648 (0)	3061 (10)
5)	,, + Benzol 75° 0,28 :1	—	613 (2b)	—	791 ($^1/_2$)	—	998 (10d)	1180 (3)	1283 (2)	1603 (3)	1644 (2)	3060 (5d)
14)	,, + Äther 0,085:1	171 (1)	612 (3)	—	783 (3b)	956 (0)	994 (5)	—	1271 (2b)	1603 (5)	1716 (4)	3074 (5)
11)	,, + Alkohol 0,113:1	174 (1)	617 (2)	696 (1)	780 (1b)	—	1002 (5)	1198 ($^1/_4$b)	1272 (1b)	1602 (5)	1689 (3)	3070 (4b)

Tabelle VII.

	Methylazetat	433 (3)	637 (5)	844 (6)	985 ($^1/_4$)	1044 (2)	1448 (4sb)	1740 (3)	2847 (3)	2938 (10b)	2990 (4b)		
7)	,, + Chloroform 1:1	439 (2)	644 (2)	848 (4)	—	1046 (1)	1445 (2)	1732 (2)	2852 (1)	2946 (6b)	—		
	Azeton	391 (2)	491 (1)	526 (3)	784 (10)	1069 (3)	1192 (3)	1227 (5)	1430 (5b)	1714 (5)	2922 (10)		
8)	,, + Chloroform 1:1	—	—	524 ($^1/_2$)	783 (3b)	1065 ($^1/_2$)	1208 (1sb)	—	1420 (2b)	1704 2b)	2917 (8b)		
	Nitromethan	478 (3)	656 (4)	917 (10)	—	1105 (1)	1373 (4)	1400 (7)	—	1563 (2)	—		2966 (8)
16)	,, + Methylalkohol 1:1	480 (2)	659 (2)	918 (5)	1035 (3b)	—	1382 (2)	1397 (3b)	1459 (2sb)	1560 (3)	2830 (5)		2958 (6sb)
	Methylalkohol	—	—	—	1035 (4)	—	—	—	1454 (3sb)	—	2832 (8)		2941 (7)
	Nitrobenzol	183 (3)	408 ($^1/_2$)	531 ($^1/_2$)	604 (1)	792 ($^1/_2$)	850 (2)	997 (3)	1099 (3)	1156 (2)	1341 (7)		
17)	,, + CCl_4 1:3	175 (2)	—	—	603 (2)	—	847 (3)	1001 (4)	1103 (4)	1158 (2)	1342 (10)		
	Nitrobenzol	Fortsetzung:		1407 (1)	1522 (2)	1583 (4)	3048 (1)						
17)	,, + CCl_4 1:3			1409 (0)	1524 (3)	1583 (5)	3045 (1)						

1432 in der Benzollösung durch zwei ganz schwache Frequenzen ersetzt wird. Daß dieser Schwingung in Mischungen mit Äther und Alkohol etwas andere Werte zukommen, darf nicht besonders gewertet werden, da diese Substanzen selbst eine Frequenz in dieser Gegend mitbringen (vgl. Tab. III und IV).

Überzeugender als die eben besprochenen Intensitätsveränderungen wirkt jedoch die merkliche Verschiebung, welche die zur $C = O$-Bindung in der Karboxylgruppe der Essigsäure gehörige Frequenz 1669 erleidet. Sie rückt in den Benzollösungen deutlich zu tieferen, in der Alkohollösung zu höheren Werten; und in Ätherlösung ist sie bei verminderter Intensität doppelt. Da es gerade die Substanzen mit eingebauten starkem Dipolmoment sind, die Assoziation zeigen (Ameisensäure, Essigsäure, Benzoesäure, Nitromethan usw.), und da die Anlagerung, wenn dies räumlich möglich ist, an der das Dipolmoment tragenden Gruppe erfolgen dürfte, so ist es nicht verwunderlich, wenn die zu dieser Gruppe — hier die $C = O$-Gruppe — gehörige Frequenz Veränderungen erleidet. Daß sie nur gering sind, ist ebenfalls zu erwarten, da die Erfahrung gezeigt hat, daß diese „inneren Schwingungen" selbst von der restlichen Konfiguration des eigenen Moleküles fast unabhängig sind. Weitergehende Schlüsse zu ziehen erscheint beim jetzigen Stand der Erfahrung wohl noch verfrüht.

Ähnlich wie die Essigsäure verhält sich die Benzoesäure, nur liegen die Umstände hier insofern ungünstiger, als das Ramanspektrum der reinen Substanz nicht bekannt ist. Wieder ist es insbesondere die zur $C = O$-Bindung gehörige Frequenz 1648, die deutliche Werteverschiebungen erleidet und in Benzollösung, in der Benzoesäure bekanntlich Doppelmoleküle bildet, die kleinsten Zahlen aufweist. In Äther liegt die Frequenz dagegen so hoch, wie sie sonst in den Estern der organischen Säuren zu liegen pflegt; an eine wirkliche Veresterung, die sämtliche Moleküle betreffen müßte, wenn die zugehörige Frequenz nur einfach ist, kann nicht gedacht werden, obwohl eine solche insbesondere in der Alkohollösung in ganz geringem Grade vorhanden sein dürfte. Bei einer nur teilweisen Veresterung ist eine Aufspaltung der $C = O$-Frequenz zu erwarten, denn den Säuren entsprechen, wie die Erfahrung zeigte, Werte um 1670, den Estern Werte um 1720. Ähnlich zeigt, wie wir demnächst an anderer Stelle näher ausführen werden, z. B. Azetessigester der in den beiden tautomeren Formen $CH_3—CO—CH_2—COOC_2H_5$ (Ketoform) und $CH_3—COH = CH—COOC_2H_5$ (Enolform) vorkommt, außer der $C = C$-Frequenz 1632 noch die zwei $C = O$-Frequenzen bei 1714 und 1740 als Zeichen dafür, daß die $C = O$-Gruppe auf zwei verschiedene Arten im Molekül eingebaut ist.

Im Gegensatz zu den Aussagen der Tab. V und VI sind die Ergebnisse der Tab. VII wieder durchwegs negativ. Obwohl man es bei Methylazetat + Chloroform, Azeton + Chloroform, Nitrobenzol + Tetrachlorkohlenstoff mit Gemischen zu tun hat, deren Abweichungen[1]) vom Raoultschen Gesetz auf Assoziation zu Mischmolekülen schließen lassen, sind in den Ramanspektren keinerlei Andeutungen für eine Veränderung der Schwingungsbedingungen zu finden; die einzige größere Frequenzänderung — in Azeton 1192, in Azeton + Chloroform 1208 — ist dadurch erklärt, daß (vgl. Tab. II) Chloroform an dieser Stelle eine Eigenfrequenz besitzt. Auch die Mischung Nitromethan mit Methylalkohol zeigt abgesehen vom Fehlen einer wenig intensiven Frequenz nur die völlig ungestörte Superposition der Spektren der beiden Komponenten, obwohl Eucken und Meyer (l. c.) auch für das mit starkem Dipolmoment behaftete Nitromethan das Vorhandensein von Doppelmolekülen wahrscheinlich gemacht haben.

Zusammenfassend läßt sich etwa das folgende sagen: Die Ramanaufnahmen an 15 binären Flüssigkeitsgemischen zeigen, daß innerhalb der Versuchsgenauigkeit das Mischspektrum im allgemeinen eine Superposition der Spektren der beteiligten Komponenten A und B darstellt. Insbesondere bleibt diese Superposition ungestört in Fällen, bei denen anderweitige Erfahrung das Zusammentreten von Molekülen der Art A mit solchen der Art B zu locker gebundenen Mischmolekülen $A + B$ erwiesen hat. Nur in einigen Fällen (Karbonsäuren), bei denen erfahrungsgemäß Doppelmolekülbildung $A + A$ in der reinen Substanz vorliegt, tritt beim Mischen eine schwache aber deutliche Veränderung der zur $C = O$-Bindung gehörigen Frequenz auf; d. i. die Frequenz jener Gruppe des Moleküles, die das stärkste Dipolmoment besitzt und die wahrscheinlich vorwiegend die Anlagerungsstelle für das zweite Molekül ist. In diesem Fall dürften die zwischenmolekularen Kräfte und damit die Möglichkeiten zur Beeinflussung der für die Ramanfrequenz maßgebenden Verhältnisse wesentlich größere sein, anderenfalls könnte man die Existenz von Doppelmolekülen nicht noch im Dampfzustande nachweisen. — Angesichts der noch wenig gesicherten experimentellen Grundlagen dürfen diese Ergebnisse nicht als endgültige angesehen werden; nur eine systematische Untersuchung unter gleichzeitiger Erhöhung der Versuchsgenauigkeit kann zu einer sicheren Be-

1) Vgl. R. Kremann, Sammlung chemischer und chemisch technischer Vorträge, Bd. 23, 102 ff, 1917 und die dort angegebene Literatur.

antwortung des für die Deutung der Ramanspektren und für den Mechanismus der Assoziation gleich interessanten Fragenkomplexes führen.

Anhang.

Es bedeuten im folgenden: ϑ = Temperatur in Celsiusgraden, Sp = Spaltweite in mm, t = Expositionszeit in Stunden, ν = molares Mischungsverhältnis, J = Intensität, v.L. = verschobene Linien.

Nr. 1 Benzol + Chloroform ($C_6H_6 + CHCl_3$). $\nu = 1:1$; Vorbehandlung: Benzol (Kahlbaum pro anal.) über *Na* erhitzt, zweimal destilliert; Chloroform (Kahlbaum, pro anal.) über $CaCl_2$ getrocknet, zweimal dest. $\vartheta = 17^0$, $Sp = 0{,}05$, $t = 7$ St. Auf mittelstarkem kontinuierlichen Untergrund 51 v.L., davon eine ($J = 0$) nicht zugeordnet.

Nr. 2 Benzol + Essigsäure; ($C_6H_6 + CH_3COOH$) $\nu = 1:1$; Vorbehandlung: Benzol wie in Nr. 1, Essigsäure (Kahlbaum, pro anal.) einmal dest., dreimal umgefroren, zweimal dest. $\vartheta = 16^0$, $Sp = 0{,}05$, $t = 10^1/_2$ St. Auf mittlerem Untergrund 38 v.L., davon drei nicht zugeordnet.

Nr. 3 Benzol + Essigsäure; $\nu = 1:1$; Vorbehandlung: wie in Nr. 2; $\vartheta = 68^0$, $Sp = 0{,}03$, $t = 18$ St. Auf starkem Untergrund 31 v.L., davon eine nicht zugeordnet.

Nr. 4 Benzol + Benzoesäure ($C_6H_6 + C_6H_5COOH$) $\nu = 1:0{,}064$; Vorbehandlung: Benzol s. o.; Benzoesäure (Kahlbaum, von bestimmter Verbrennungswärme) zweimal dest. $\vartheta = 35^0$, $Sp = 0{,}05$, $t = 10$ St. Auf mittlerem Untergrund 33 v.L., davon zwei ($J = {}^1/_2, 0$) nicht zugeordnet.

Nr. 5 Benzol + Benzoesäure $\nu = 1:0{,}281$; Vorbehandlung wie Nr. 4. $\vartheta = 75^0$, $Sp = 0{,}05$, $t = 2^1/_2$ St. Auf mittlerem Untergrund 32 v.L., davon vier ($J = 0, 0, {}^1/_2, {}^1/_4$) nicht zugeordnet.

Nr. 6 Chloroform + Äther ($CHCl_3 + C_2H_5OC_2H_5$) $\nu = 1:1$; Vorbehandlung: Chloroform wie Nr. 1; Äther: dest., Stehen über *Na*, dest.; $\vartheta = 17^0$, $Sp = 0{,}05$, $t = 9$ St. Auf starkem Untergrund 45 v.L., die alle zugeordnet werden konnten.

Nr. 7 Cloroform + Methylazetat ($CHCl_3 + CH_3COOCH_3$) $\nu = 1:1$; Vorbehandlung: Chloroform wie Nr. 1; Methylazetat („Kahlbaum") über $CaCl_2$ getrocknet, zweimal dest. $\vartheta = 16^0$, $Sp = 0{,}05$, $t = 9$ St. Auf schwachem Untergrund 36 v.L., davon eine ($J = \infty$), nicht zugeordnet.

Nr. 8 Chloroform + Azeton ($CHCl_3 + CH_3COCH_3$) $\nu = 1:1$; Vorbehandlung: Chloroform wie Nr. 1; Azeton: einmal fraktioniert. $\vartheta = 16^0$, $Sp = 0{,}05$, $t = 6$ St. Auf schwachem Untergrund 35 v.L., alle zugeordnet.

Nr. 9 Alkohol + Hexachloräthan ($C_2H_5OH + C_2Cl_6$) $\nu = 1:0{,}0716$; Vorbehandlung: C_2Cl_6 aus Alkohol umkristallisiert. $\vartheta = 65^0$, $Sp = 0{,}06$, $t = 4$ St. Auf mittlerem Untergrund 25 v.L.; davon eine ($J = \infty$) nicht zugeordnet.

Nr. 10 Alkohol + Essigsäure ($C_2H_5OH + CH_3COOH$) $\nu = 1:1$; Vorbehandlung: Essigsäure wie in Nr. 2; Alkohol: fünfstündiges Kochen mit *CaO*, dest. $\vartheta = 17^0$, $Sp = 0{,}06$, $t = 16$ St. Auf mittelschwachem Untergrund 32 v.L., davon eine ($J = 0$) nicht zugeordnet.

Nr. 11 Alkohol + Benzoesäure ($C_2H_5OH + C_6H_5COOH$) $\nu = 1:0{,}113$; Vorbehandlung: wie in Nr. 10 und Nr. 4. $\vartheta = 19^0$, $Sp = 0{,}04$, $t = 8^3/_4$ St. Auf starkem Untergrund 37 v.L., davon zwei ($J = 0; {}^1/_2$) nicht zugeordnet.

Nr. 12 Äther + Essigsäure ($C_2H_5OC_2H_5 + CH_3COOH$) $\nu = 1:1$; Vorbehandlung: wie in Nr. 6 und Nr. 2. $\vartheta = 18^0$, $Sp = 0{,}06$, $t = 15$ St. Auf mittelstarkem Untergrund 35 v.L.

Nr. 13 Äther + Hexachloräthan ($C_2H_5OC_2H_5 + C_2Cl_6$) $\nu = 1:0{,}16$; Vorbehandlung wie in Nr. 6 und Nr. 9; $\vartheta = 18^0$, $Sp = 0{,}06$; $t = 3$ St. Auf starkem Untergrund 29 v.L.

Nr. 14 Äther + Benzoesäure ($C_2H_5OC_2H_5 + C_6H_5COOH$) $\nu = 1:0{,}085$; Vorbehandlung wie in Nr. 6 und Nr. 4. $\vartheta = 20^0$. $Sp = 0{,}04$ mm, $t = 11^1/_2$ St. Auf schwachem Untergrund 50 v.L., davon eine ($J = {}^1/_2$) nicht zugeordnet.

Nr. 15 Essigsäure + Wasser ($CH_3COOH + H_2O$) $\nu = 1:1$; Vorbehandlung wie in Nr. 2. $\vartheta = 16^0$, $Sp = 0{,}04$, $t = 20$ St. Auf mittlerem Untergrund 24 v.L., davon zwei ($J = 0; {}^1/_4$) nicht zugeordnet. Die $C = O$-Frequenz $\nu' = 1676\ cm^{-1}$ der Essigsäure fällt in die Gegend der Wasserbanden. Möglicherweise existiert noch eine erhöhte Frequenz $\nu' = 1707\ cm^{-1}$.

Nr. 16 Nitromethan + Methylalkohol ($CH_3NO_2 + CH_3OH$) $\nu = 1:1$; Vorbehandlung: Nitromethan („Kahlbaum") über $CaCl_2$ getrocknet, zweimal dest.; Methylalkohol (Kahlbaum pro anal.) 5 St. mit *CaO* gekocht, zweimal dest. $\vartheta = 16^0$, $Sp = 0{,}06$, $t = 9$ St. Auf mittlerem Untergrund 26 v.L., davon eine ($J = 0$) nicht zugeordnet.

Nr. 17 Nitrobenzol + Tetrachlorkohlenstoff ($C_6H_5NO_2 + CCl_4$) $\nu = 1:3$; Vorbehandlung: Nitrobenzol über $CaCl_2$ getrocknet, zweimal vakuumdest.; Tetrachlorkohlenstoff (Kahlbaum pro anal.) über $CaCl_2$ getrocknet, zweimal dest. $\vartheta = 16^0$, $Sp = 0{,}05$, $t = 9$ St. Schwache Gelbfärbung der Mischung, daher Unterexposition im violetten Teil. Kein Untergrund; 33 v.L., davon vier ($J = {}^1/_2, {}^1/_4, 0, {}^1/_4$) nicht zugeordnet.

Graz, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, 20. April 1930.

(Eingegangen 24. April 1930.)

Zur Frage der Restionen in der intermittierenden Glimmentladung.

(Auszug aus der Leipziger Dissertation.)

Von Alfred Justus Rothe.

Inhaltsangabe.

Einleitung. — Die Apparatur. a) Allgemeines; b) Grundschaltung; c) Die normale Durchführung der Messungen; d) Die Vakuumanlage. — Die Ergebnisse. a) Allgemeines Verhalten; b) Die Gasbeladung; c) Glühende Kathode; d) Photoeffekt. — Zusammenfassung. — Anhang. a) Allgemeines; b) Die Dreipunktschaltung; c) Das Röhrenpotentiometer; d) Die Gegenleitfähigkeit. — Literaturangaben.

Einleitung.

In zwei getrennten Untersuchungen haben Geffcken (1), sowie Mauz und Seeliger (2) die dynamische Zündspannung der intermittierenden Glimmentladung in Abhängigkeit von der Frequenz der Partialentladungen untersucht. Sie haben hierbei gefunden, daß diese maximale Spannungsdifferenz an der Glimmröhre bei kleiner werdenden zeitlichen Abständen der einzelnen Partialentladungen voneinander — d. h. mit wachsender Frequenz — abnimmt. Zur Erklärung dieser Erscheinung haben die genannten Autoren angenommen, daß nach dem Verlöschen einer jeden Partialentladung noch eine gewisse Ionenmenge, die sie als Restionen bezeichnen, in der Entladungsbahn übrig bliebe. Von dieser langsam verschwindenden Ionenmenge soll nun ein um so größerer Teil noch bei der Zündung der nächsten Partialentladung in der Gasstrecke vorhanden sein und zündspannungserniedrigend wirken können, je rascher die nächste Partialentladung dem Verlöschen der vorhergehenden folgt. Diese Restionenhypothese stellt eine recht einfache und zunächst sehr plausibel erscheinende Erklärung der verschiedenen Erscheinungen in der diskontinuierlichen Glimmentladung dar, und sie ist daher auch von anderen Autoren, z. B. Penning (3) und Haak (4) aufgegriffen worden.

Obwohl die skizzierte Restionenhypothese sich bisher als relativ fruchtbar erwiesen hat, stehen ihr wesentliche Bedenken gegenüber. Selbst wenn man von der (sicherlich auch nicht zu vernachlässigenden) Wirkung der Rekombination absieht, ergibt nämlich eine überschlägliche Rechnung auf Grund der bekannten Werte der Ionenbeweglichkeiten ein Ergebnis, das mit der Restionenhypothese nicht in Einklang ist. Die Rechnung zeigt nämlich (wenn man für die Beweglichkeit des positiven Heliumions den Wert $k = 5{,}09$ cm/sec bei 760 mm *Hg*-Druck und einem Feld von 1 Volt/cm einsetzt (Tab. Roth-Scheel, S. 96), daß bei den in der Glimmentladung gebräuchlichen Drucken von ca. 10 mm Hg und den von den genannten Autoren verwendeten Feldstärken (ca. 200 bis 400 Volt/cm) alle in einem Entladungsweg von 1 cm Länge vorhandenen freien Ionen sich z. B. bei 300 Volt/cm in einer Zeit

$$t = \frac{1}{5{,}09 \cdot \frac{760}{10} \cdot 300} = 0{,}8 \cdot 10^{-5} \text{ sec}$$

entladen haben müssen (Dällenbach [5]). D. h. in einer Zeit t, die bestimmt wesentlich kürzer als die geringste jemals zwischen zwei Partialentladungen der intermittierenden Glimmentladung gemessenen Zeit ist. Auf Grund dieser Tatsache erscheint es unmöglich, Erscheinungen, die sich sogar innerhalb von etwa 10^{-2} sec nach dem Verlöschen der letzten Partialentladung an der Zündspannung der nächsten Partialentladung bemerkbar machen, auf Restionen, die in der Entladungsstrecke dann noch übrig geblieben sein sollen, zurückzuführen[1]).

Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, diese offensichtliche Diskrepanz zu klären und zu entscheiden, ob sich eine völlige Verwerfung der Restionenhypothese notwendig macht, oder ob sich diese Hypothese bei einer gewissen Modifizierung in der einen oder anderen Form aufrecht erhalten läßt. Um das Resultat vorauszunehmen, sei schon jetzt gesagt, daß eine weitere Aufrechterhaltung der Restionenhypothese auf Grund der Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen nicht nur möglich, sondern fast zwingend gegeben erscheint. Die tatsächlich wirksamen Restionen stellen aber — wie sich gezeigt hat — nicht etwa frei in der Entladungsbahn verbliebene Ladungsträger dar, sondern entstammen aus den bei der vorhergegangenen Partialentladung an der Kathode entstandenen elektrischen Doppelschichten. Diese Doppelschichten zerfallen während der Entladungspause langsam und geben dabei eine zeitlich verhältnismäßig langsam abklingende Menge von Ladungsträgern an den Entladungsraum ab. Aus der zündspannungserhöhenden Wirkung stabiler Doppelschichten und der ihr entgegengesetzten zündspannungserniedrigenden Wirkung der Ladungsträger, welche bei dem anfänglichen Zerfall der unstabilen Elemente dieser Schichten in den Entladungsraum gelangen, erklärt sich leicht der gesamte Verlauf der dynamischen Zünd- und Löschspannungscharakteristik, welcher von den zuvor erwähnten Autoren gemessen wurde.

1) Dieser Einwand gegen die Restionenhypothese wurde von Herrn Jaffé gelegentlich eines Kolloquiumvortrags des Herrn Geffcken gemacht.

Die Apparatur.

a) Allgemeines.

Die grundlegende Schaltung, welche bei allen Messungen an der intermittierenden Glimmentladung Verwendung findet, ist die des Glimmgenerators (Hittorf [6], s. Fig. 1).

Die Glimmröhre *Gl* mit einem parallel geschalteten Kondensator *C* liegt in Reihe mit einem

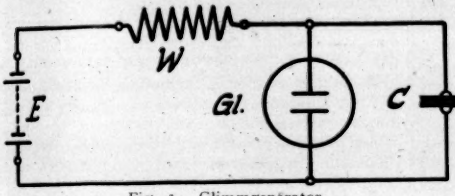


Fig. 1. Glimmgenerator.

hochohmigen Widerstand *W* an einer Stromquelle *E*, deren Spannung das Zündpotential der Entladungsröhre wesentlich übersteigt. Der Vorgang, welcher sich hierbei abspielt, ist dann folgender. Die Parallelkapazität ladet sich über den hohen Widerstand bis zu dem Zündpotential der Glimmröhre auf, die Glimmstrecke zündet, und der Kondensator wird nunmehr über die Entladungsbahn entladen, bis die Spannung an der Glimmröhre so weit abgenommen hat, daß kein selbständiger Strom zur Aufrechterhaltung einer Glimmentladung durch die Gasstrecke fließen kann. Bei diesem Spannungswert verlischt die Glimmentladung, und es beginnt nunmehr eine neue Ladeperiode. Durch geeignete Wahl der Parallelkapazität und durch Veränderung des Vorschaltwiderstandes kann man die Frequenz dieses Vorganges von einigen Perioden in der Minute bis zu mehreren tausend Neuzündungen in der Sekunde steigern. Nach Geffcken und Richter (1) benutzt man als variablen Vorschaltwiderstand eine Glühkathodenröhre, deren Heizung variiert wird.

Die intermittierende Glimmentladung gestattet vor allem deshalb einen guten Einblick in das innere Wesen der Glimmvorgänge, weil sich durch die rasche Folge völlig sich gleichartig wiederholender periodischer Vorgänge konstante Verhältnisse ausbilden, und daher alle langsam verlaufenden Störungseinflüsse (z. B. Temperatur und Gasdruckänderungen, Gasbeladungen an den Elektroden usw.) ihren Einfluß auf die Messung weitgehend verlieren.

Die Untersuchungen an der diskontinuierlichen Glimmentladung erstreckten sich im Rahmen der vorliegenden Arbeit im wesentlichen auf die Aufnahme der an der Glimmröhre auftretenden Maximal- und Minimalspannungen, sowie des maximalen Glimmstromes, welcher die Entladungsstrecke durchfließt. Die Messungen wurden in Abhängigkeit von der Entladungsfrequenz aufgenommen. Zu Beginn der Arbeit wurden die verschiedensten Methoden, die sich zur Maximal- und Minimalspannungsmessung verwenden lassen bzw. hierzu schon benutzt worden sind, einer sorgfältigen Prüfung unterzogen. Die Resultate dieser Untersuchungen sind im Anhang gesondert zusammengestellt. Da die vorliegenden Messungen in vielen Fällen die Bestimmung relativ hoher Spitzenspannungen erforderten, und Kompensationsbatterien von genügend hoher Belastbarkeit nicht zur Verfügung standen, wurde von der Verwendung der Nernstschen Kompensationsmethode (Penning [3]) Abstand genommen, und wieder auf die elektrostatische Meßmethode, die z. B. auch von Geffcken (1) benutzt worden ist, zurückgegriffen.

b) Die Grundschaltung.

Die Schaltung ist in der Fig. 2 wiedergegeben. An der negativen Seite der positiv geerdeten Hochspannungsakkumulatorenbatterie von 1000 Volt liegt die Vorschaltröhre *V.R.* und ist mit der Glimmröhre *Gl* in Reihe geschaltet. Gitter und Anode der verwendeten Glühkathodenröhre sind miteinander verbunden, so daß bei einer Anodenspannung von 40 Volt bereits Sättigung erreicht ist. Da die maximal auftretenden Potentiale an der Glimmröhre etwa 450 Volt betragen und mit einer Spannung von 1000 Volt gearbeitet wird, liegen an der Vorschaltröhre mindestens 550 Volt. Man befindet sich also immer im Sättigungsgebiet und ist von Schwankungen der angelegten Spannung weitgehend unabhängig. Auf der positiven Seite der Versuchsanordnung liegen in Reihe mit der Glimmröhre das Telephon *T* und das Amperemeter *J*. Der Strommesser ist ein Millivoltmeter mit Fadenaufhängung und einer maximalen Stromempfindlichkeit von $2{,}49 \cdot 10^{-7}$ Amp/Skt., sein Meßbereich kann durch Parallelwiderstände bis zu $1{,}03 \cdot 10^{-5}$ Amp/Skt. erweitert werden. Parallel zu der Glimmstrecke ist ein Drehkondensator *C*, von 60—7100 cm stetig variabel, geschaltet. Außerdem liegt parallel zur Glimmröhre *Gl* über eine hochisolierte Wippe *W* und in Reihe mit einer Ventilröhre *V* das Elektrometer *E*, das für die Maximal- bzw. Minimalspannungsmessung diente. Das Ventil *V* ist ebenfalls eine Glühkathodenröhre, bei der jedoch zwecks extremer Isolation die Zuführungen für die Heizung auf der einen Seite, die miteinander kurz geschlossenen Anschlüsse für Gitter und Anode auf der anderen Seite angebracht sind. (Bei einer vorhergehenden Prüfung der Ventil-

röhre ergab sich unter der verwendeten Heizspannung von 2,5 Volt bei 10 Volt Anodenspannung bereits Sättigung, der Sättigungsstrom betrug $19{,}4 \cdot 10^{-5}$ Amp.) Das elektrostatische Voltmeter ist ein Multizellularelektrometer von Hartmann & Braun. Sein Meßbereich beträgt 20 bis 750 Volt, die Ablesegenauigkeit ist 1 Volt. Zeitweilig wurde an Stelle dieses Instrumentes auch ein Dolezaleksches Quadrantenelektrometer in Nadelschaltung verwendet. Mit

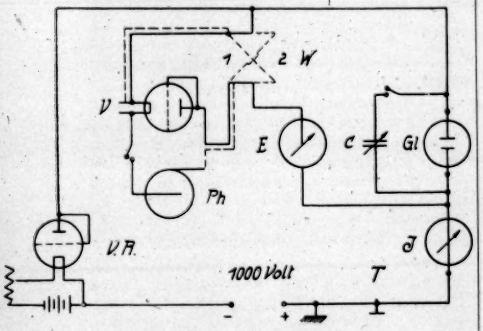


Fig. 2. Grundschaltung.

einer Quadrantenspannung von 4 Volt konnte auch in diesem Fall ein Spannungsbereich von 0—600 Volt erfaßt werden. Die Kapazität der Versuchsanordnung betrug etwa 100 cm.

Die beschriebene Reihenschaltung von Glühkathodenröhre und Elektrometer parallel zur Glimmröhre gestattet somit die Bestimmung der maximalen Spannungsdifferenz, welche während einer Partialentladung an der Glimmröhre auftritt, d. h. die Messung der dynamischen Zündspannung durchzuführen. Das Elektrometer ladet sich bei jeder Neuzündung über das Ventil V bis zu dem Spitzenpotential auf.

Um andererseits die dynamische Löschspannung zu messen, kann man eine analoge Versuchsanordnung verwenden. Es muß in diesem Fall dafür gesorgt werden, daß sich das Elektrometer E jeweils bis zu dem Minimumpotential einer jeden Partialentladung, aber nur bis zu diesem Spannungswert entladet. Eine entsprechende Abänderung der Schaltung erhält man zunächst dadurch, daß die Ventilröhre V umgeschaltet wird (Stellung 2 der Wippe W, der Stromweg gestrichelt in der Fig. 2 gezeichnet). Es liegt dann die Anode der Ventilröhre an der negativen Seite der Glimmstrecke, und das Elektrometer, welches sich zuvor in der Stellung 1 der Wippe W aufgeladen hatte, entladet sich jetzt über das Ventil V einmal bis zu dem niedrigsten auftretenden Spannungswert an der Glimmstrecke. Durch stets unvermeidliche Isolationsverluste in der Versuchsanordnung ist außerdem die Möglichkeit gegeben, daß die Spannung am Elektrometer noch tiefer absinkt, und es würden dadurch Versuchsfehler in der Spannungsmessung entstehen. Es ist daher unumgänglich, daß man parallel zu der Ventilröhre V einen Überbrückungswiderstand schaltet, der diese Isolationsfehler auszugleichen vermag.

Ein solcher Überbrückungswiderstand hat jedoch den Nachteil, daß er die gewünschte Ventilwirkung der Glühkathodenröhre V zum Teil aufhebt, so daß an dem Elektrometer an Stelle des Minimumpotentials eine etwas über diesem Spannungswert liegende, mit der Frequenz der einzelnen Partialentladungen etwas schwankende Spannung am Elektrometer angezeigt wird, d. h. eine etwas zu hohe Minimalspannung gemessen wird. Dieser Fehler ist aber von keiner wesentlichen Bedeutung, denn in Wirklichkeit liegen die Verhältnisse so, daß man die Isolation des Elektrometers und damit den Widerstand der Ventilüberbrückung so hoch wählen kann, daß sein Einfluß sehr gering wird. Am günstigsten werden die Versuchsbedingungen, wenn man als Überbrückungswiderstand wiederum ein Ventil verwendet, da dieses dann nur in einer Richtung und unabhängig von der jeweiligen, stets schwankenden Spannung wirksam ist. Nach eingehenden Vorversuchen (vgl. Anhang) wurde als ein solches Gegenventil eine Vakuumphotozelle benutzt, die schon bei etwa 10 Volt einen Sättigungsstrom zeigte, und dessen absolute Größe sich ohne weiteres durch den Grad der Beleuchtung einstellen ließ. Dieser Sättigungsstrom kann als dauernd fließend angenommen werden, da stets die volle Differenz zwischen der an der Glimmstrecke liegenden Gleitspannung und dem an der Photozelle bestehenden minimalsten Spannungswerte liegt.

Die sich ergebende Schaltung ist ebenfalls aus der Fig. 2 zu ersehen. Die Photozelle *Ph* (sog. Maschenzelle der Firma Otto Preßler, Leipzig) liegt mit ihrer lichtelektrischen Schicht an der Anode und mit ihrem anodischen Platinnetz an der Glühkathode des Ventils V. Für die Beleuchtung der Photozelle diente eine Osramprojektionslampe, die Betriebsspannung für die Lichtquelle wurde einer 110 Volt Akkumulatorenbatterie entnommen. Die Photozelle ist auf Paraffin isoliert aufgestellt und befindet sich mit der Lampe in einem vollkommen lichtdichten Kasten. Es konnte deshalb mit einer genau definierten Stärke der Beleuchtung von 180 Lux für die Photozelle gerechnet werden. Bei der angegebenen Beleuchtungsstärke betrug der Sättigungsstrom etwa 10^{-8} Amp.

Das Verhältnis der beiden entgegengesetzt

gerichteten Sättigungsströme betrug etwa 1 : 1000. Es ist also eine gute Übereinstimmung des gemessenen mit dem wahren Minimalspannungswert zu erwarten. Die statische Prüfung der Anordnung mit bekannten Gleichstrompotentialen von einigen hundert Volt ergab zwischen dem gemessenen und dem wirklichen Wert eine Differenz von 1 Volt.

c) Die normale Durchführung der Messungen.

Die an der intermittierenden Glimmentladung zu untersuchenden Erscheinungen sind im wesentlichen von der Länge der Pausen zwischen zwei Partialentladungen abhängig, und es ist deshalb die Darstellung der Versuchsergebnisse als Funktion der Frequenz geeigneter, als die zunächst von Geffcken (1) benutzte Aufzeichnung der Meßergebnisse als Funktion der mittleren Stromstärke (d. h. als Funktion der Elektrizitätsmenge, welche durch die Summe der von den unter sich gleichen Partialentladungen in der Zeiteinheit durch die Glimmstrecke transportiert wird). Es wurde daher regelmäßig die Frequenz der Intermittenzen bestimmt. Hierzu diente, wie auf der Fig. 2 zu ersehen ist, das unmittelbar vor der Erdung der Versuchsanordnung eingeschaltete Telephon T. Hiermit wurden die Intermittenzen abgehört und mit einem durch Hochfrequenzüberlagerung erzeugten Ton bekannter Frequenz akustisch verglichen.

Die Aufnahme der verschiedenen Meßreihen wurde nun in folgender Weise vorgenommen. Nachdem die statische Zünd- und Löschspannung am Potentiometer bestimmt worden war, wurde die Glimmröhre an die Versuchsanordnung (Fig. 2) angeschlossen. Mit schwacher von Stufe zu Stufe gesteigerten Heizung beginnend wurde unter laufender Aufnahme von Stromstärke, Maximal- und Minimalspannung, sowie der Frequenz die ganze Charakteristik bis zu dem Punkte aufgenommen, wo die diskontinuierliche Glimmentladung abreißt und in die kontinuierliche Entladung übergeht. Damit war eine Versuchsreihe für einen bestimmten veränderlichen Parameter (Stärke des Magnetfeldes, Entgasungszustand der Kathode, Glühtemperatur der Kathode, Beleuchtung der Kathode) beendet.

Nach Einstellung eines neuen Heizstromwertes der Vorschaltröhre $V.R.$ (vgl. Fig. 2) wurde regelmäßig eine Minute mit den Ablesungen an den Instrumenten und der Frequenzbestimmung gewartet, um eine konstante Einstellung aller zeitlich veränderlichen Parameter zu erreichen. Alsdann wurde zunächst die Bestimmung der Entladungsfrequenz durchgeführt, dessen Schwebungen mit dem im Telephon T hörbaren Ton zum Verschwinden gebracht wurde. Die Frequenzbestimmungen wurden deshalb vorweggenommen, weil man dadurch eine noch nicht konstante Einstellung der intermittierenden Entladung durch ein Laufen des Tones feststellen konnte. Anschließend erfolgte die Ablesung des dynamischen Zündspannungswertes am Elektrometer E. Dann wurde zur Bestimmung der Minimalspannung die Ventilröhre V mit Hilfe der Wippe W umgeschaltet, und die Photozelle Ph ihr parallel gelegt. Da hierbei infolge der veränderten Anordnungskapazität eine Frequenzänderung unvermeidbar, folgte wieder zunächst eine neue Frequenzmessung und danach erst die Bestimmung der Minimalspannung. Die vier Messungen wurden für denselben Sättigungsstrom stets zweimal nacheinander aufgenommen. Hierauf wurde durch Vergrößerung der Heizung der Vorschaltröhre zum nächsten Meßpunkt übergegangen.

Wie bereits Haak (4) nachgewiesen hat, werden die Vorgänge innerhalb der Entladungspausen zwischen zwei Partialentladungen stark von der Größe des Stromes, welcher während der vorhergehenden Entladung die Glimmstrecke durchfließt, beeinflußt. Da die vorliegende Arbeit sich gerade mit dieser Frage speziell befaßt, wurde deshalb eine Versuchsapparatur zusammengestellt, die der Haakschen Anordnung zur Bestimmung des maximalen Glimmstromes analog ist, und diese Messungen nach Beendigung der obigen Versuchsreihen durchgeführt.

d) Die Vakuumanlage.

Für einen Teil der vorliegenden Untersuchungen machte sich die Zusammenstellung einer eigenen Vakuumapparatur notwendig. Da in den vorangehenden Abschnitten bereits die gesamte übrige Versuchsanordnung eingehend beschrieben wurde, seien im folgenden die hierüber erforderlichen Angaben kurz eingefügt.

Die benutzte Anlage bestand aus einer Pfeifferschen Stiefelpumpe in Verbindung mit einer Gaedeschen einstufigen Diffusionsluftpumpe. Die Druckmessungen erfolgten mit einem Vakuummeter nach Mc Leod, das genaue Ablesungen zwischen $^1/_{100}$ und 20 mm Hg erlaubte.

Die einzelnen Versuchsreihen, die mit variablen Gasverhältnissen durchgeführt wurden, wurden in Stickstoff aufgenommen. Das Gas wurde einer Stickstoffbombe entnommen und in ein Vorratsgefäß von ca. 1 Liter Inhalt geleitet, welches mit Hilfe eines Schliffes an die Vakuumapparatur angesetzt wurde. Der Stickstoff wurde dann durch eine Gasreinigungszelle, wie sie von G. Gehlhoff (7) zur Reindarstellung von Edelgasen angegeben worden ist, geleitet, bevor die Glimmröhre mit dem Gas bis zu dem jeweiligen

Versuchsvakuum gefüllt wurde. Um mit Wasserstoffzusätzen arbeiten zu können, war ein Palladiumröhrchen vorgesehen.

Die Ergebnisse.

a) Allgemeines Verhalten.

Läßt man bei einem Glimmgenerator, d. h. bei der Eingangs in ihrer Wirkung kurz beschriebenen Reihenschaltung eines hohen Widerstandes (Glühventil) mit einer Glimmröhre, der ein Kondensator parallel geschaltet ist, durch Erniedrigung des genannten Widerstandes die Zahl ν der sekundlichen Partialentladungen von etwa $\nu = 40$ Hertz bis zu $\nu = 1500$ Hertz steigen und bestimmt gleichzeitig die an der Glimmstrecke auftretenden Maximal- und Minimalspannungen, so ergibt sich das in der Fig. 3 wiedergegebene

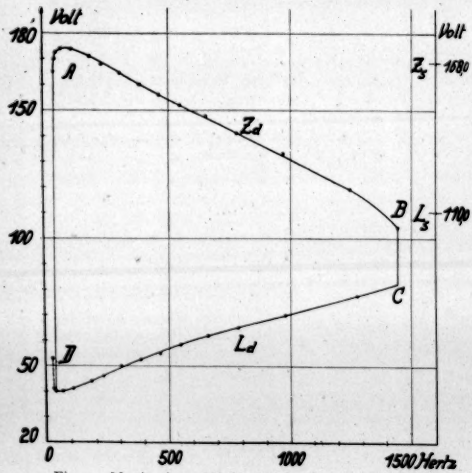


Fig. 3. Maximal- u. Minimalspannungscharakteristik.

Kurvenbild. Als Entladungsbahn diente bei diesem Versuch eine späterhin noch mehrfach verwendete und für diesen Versuch abgedunkelte Glimmröhre, in der sich ein ebener Kaliumspiegel von etwa 3 cm Durchmesser einem gleich großen engmaschigen Platinnetz in einem Abstand von 8 mm parallel gegenüberstanden. Die Gasfüllung war Helium unter 10 mm Hg Druck. Die Gesamtkapazität der Anordnung betrug bei dieser Versuchsreihe 1120 cm.

In Fig. 3 stellt die Kurve Z_d den Verlauf der dynamischen Zündspannung, d. h. der im Zustand der periodischen Intermittenzen gemessenen Maximalspannung und die Kurve L_d den Verlauf der im gleichen Zustand gemessenen dynamischen Löschspannung in Abhängigkeit von der Frequenz dar. Die als feste Ordinatenwerte Z_s und L_s eingezeichneten Größen geben die mit der gleichen Glimmröhre statisch am Potentiometer gemessenen Zünd- und Löschspannungswerte wieder. Man ersieht, daß sich die dynamische Zündspannung zunächst mit wachsender Frequenz über den statischen Zündwert erhebt, um dann nach Überschreitung eines Maximums tief unter ihn herabzusinken. In dem Punkt B reißt die intermittierende Glimmentladung ab, und es stellt sich eine kontinuierliche Glimmentladung im Innern des Rohres ein. Auf der anderen Seite werden für die dynamische Löschspannung L_d bei niedriger Frequenz zunächst Spannungswerte gefunden, die tief unter der statischen Löschspannung L_s liegen. Mit wachsender Frequenz steigt die gemessene Kurve langsam nach dem statischen Löschwert L_s an.

Für den Verlauf der Löschspannungscharakteristik L_d haben Penning (3) und Haak (4) eine befriedigende Erklärung angeben können, die darin besteht, daß mit der Minimalspannung nicht die eigentliche dynamische Löschspannung bestimmt wird. Die genannten Autoren nehmen an, daß nach dem Verlöschen der eigentlichen Partialentladung durch den Abbau der Raumladungen noch so viele Ladungsträger in der Glimmstrecke vorhanden sind, daß die Spannung am Kondensator noch um einen wesentlichen Betrag unter die eigentliche dynamische Löschspannung abzusinken vermag, bis der Abklingstrom kleiner als der Aufladestrom geworden ist. Es erscheint ohne weiteres verständlich, daß hierbei um so tiefer liegende Spannungswerte erreicht werden, je schwächer der Strom ist, der über den Widerstand nachfließt, d. h. je geringer die hiervon abhängige Frequenz der Partialentladungen ist. Ebenso ist es augenscheinlich, daß sich dieser Effekt mit steigender Stromstärke im Widerstand, d. h. mit wachsender Frequenz immer mehr verliert, und die dynamische Löschspannung von einem Minimum zu steigen beginnt. Das scheinbare Ansteigen der dynamischen Löschspannung bei ganz niederen Frequenzen nach Überschreitung des Minimums erklärt sich zwanglos aus den Arbeiten der Meßordnung, welche bei derart schwachen Strömen versagt. Man kann also vorläufig ohne weiteres mit Haak annehmen, daß für die Frequenz Null ein minimaler Spannungswert der Löschspannung erreicht wird, dessen absolute Größe lediglich von der zu entladenden Kapazität und dem Umfang der insgesamt abgebauten Raumladungen abhängt.

Gegen die Anwendung der Penning-Haakschen Hypothese zur Erklärung des Verlaufs der scheinbaren Löschcharakteristik bestehen auf Grund der in der Einleitung ausgeführten Überlegungen betreffs der Zerfallsgeschwindigkeit der Raumladungen keine grundsätzlichen Bedenken. Es muß auch bei beliebig raschem Abklingen des Nachstromes, der dem eigentlichen Löschvorgang folgt, stets ein Zeitpunkt bestehen, bis zu dem der abklingende Nachstrom auf die Stärke des Aufladestromes, welcher über den Widerstand zufließt, abgesunken ist. Immerhin ist es merkwürdig, daß durch den Abbau der Raumladungen nach dem Verlöschen der Glimmentladung noch so viele Ladungsträger zur Verfügung stehen sollen, daß eine Kapazität von 1000 cm um 40—60 Volt und mehr unter den eigentlichen Löschspannungswert entladen werden kann.

Anders wie mit der Minimalspannungscharakteristik verhält es sich mit der dynamischen Zündspannungscharakteristik. Hier liegt kein Grund vor, einen Unterschied zwischen wirklicher Zündspannung und gemessener Maximalspannung anzunehmen. Denn vor allem liegen zwischen dem Verlöschen der vorhergehenden und dem Zünden der nächsten Partialentladung lange und genau bekannte Zeiträume. Zeiträume, welche von etwa der Größenordnung 10^{-2}—10^{-3} sec sind gegen über den Zeiten von 10^{-5} sec, welche eingangs für die maximale Lebensdauer der Restionen in der Entladungsbahn berechnet worden sind. Man muß deshalb das Hinübergreifen irgendwelcher Ionisationseinflüsse von der vorhergehenden bis in die nächste Partialentladung auf Grund dieser Überlegung zunächst für sehr unwahrscheinlich halten. Es würde viel näher liegen, für die offenbar relativ trägen Erscheinungen, welche den mit der Kürze der Entladungspause wachsenden zündungsspannungserniedrigenden Einfluß ausüben, Druck- oder Temperaturdifferenzen in der Entladungsbahn, bzw. an den Elektroden, Entmischungsvorgänge im Gas oder dgl. verantwortlich zu machen.

Um eine klare Entscheidung darüber zu gewinnen, ob und inwieweit die Abhängigkeit zwischen der Länge der Entladungspausen und der Zündspannungserniedrigung durch die Ionisationsvorgänge bedingt ist, wurde ein Mittel zur Beeinflussung der Entladung gewählt, welches bestimmt ausschließlich auf die Ladungsträger zu wirken vermag, das transversale Magnetfeld.

Bekanntlich bewegen sich die Elektronen in einem solchen Magnetfeld nicht mehr gradlinig und im Mittel in Richtung der elektrischen Feldkraft, sondern ihre Bahnen werden zu Zykloiden gebogen. Die Stoßzahl eines Elektrons in der Feldrichtung auf 1 cm Weg wird dadurch vergrößert, die zwischen zwei Stößen im Feld gewonnene Energie verkleinert, dies muß wie eine Erhöhung des Druckes wirken, d. h. ein Ansteigen der Zündspannung verursachen. Entsprechende Erscheinungen sind bereits von anderer Seite mehrfach festgestellt worden (E. Meyer [8]), und es hat sich speziell bei der intermittierenden Glimmentladung ein Auseinanderwandern von Zünd- und Löschspannung ergeben. Drei Kurven dieser Art, von denen die erste ohne angelegtes magnetisches Feld, die zweite mit einem angelegten Transversalfeld von 880 Gauß, und die

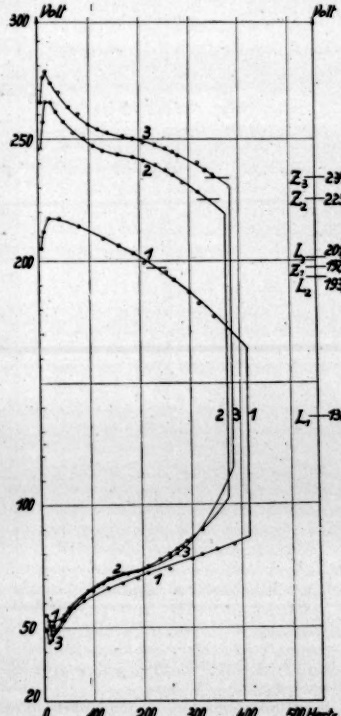


Fig. 4. Maximal- u. Minimalspannungscharakteristiken im transversalen Magnetfeld.
1. $\mathfrak{H} = 0$ Gauß. 2. $\mathfrak{H} = 880$ Gauß. 3. $\mathfrak{H} = 1000$ Gauß.

dritte mit einem in gleicher Weise angelegten Feld von 1000 Gauß aufgenommen sind, zeigt die Fig. 4. Als Entladungsstrecke diente bei diesem Versuch eine Glimmröhre mit kreisrunden Molybdänelektroden von 3 und 1 cm Durch-

messer, die sich in einem Abstand von 8 mm in einer Heliumatmosphäre von 10 mm Hg Druck parallel gegenüberstanden. Die Kapazität der Anordnung betrug 2100 cm.

In der gleichen Weise sind auch die Untersuchungen an der zuvor beschriebenen Kalium-Glimmröhre in einem transversalen Magnetfeld

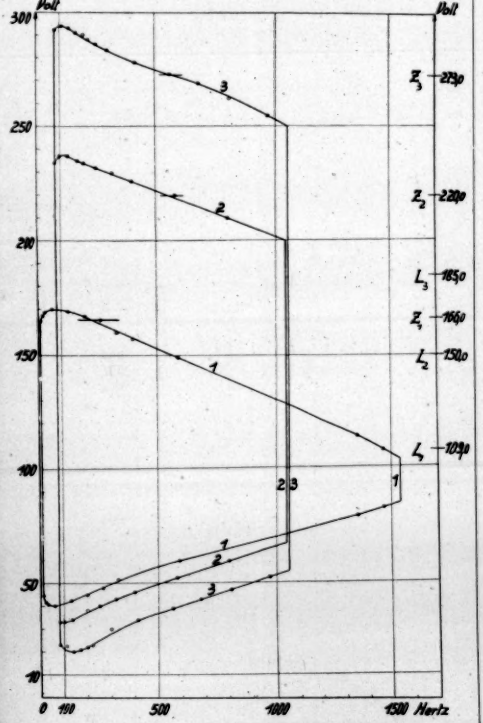


Fig. 5. Maximal- u. Minimalspannungscharakteristiken im transversalen Magnetfeld.
1. $\mathfrak{H} = 0$ Gauß. 2. $\mathfrak{H} = 1000$ Gauß. 3. $\mathfrak{H} = 1600$ Gauß.

von 0, 1000 und 1600 Gauß durchgeführt worden (Fig. 5). Sie zeigen besonders deutlich das Auseinanderwandern von Zünd- und Löschspannung. Diese Glimmstrecke wurde für diesen Versuch natürlich gut abgedunkelt, um eine Elektronenemission des Kalium zu verhindern, die Gesamtkapazität der Anordnung betrug 1120 cm.

Aus der Verschiebung der Zündcharakteristik nach höheren Spannungen mit wachsender Stärke des angelegten Magnetfeldes lassen sich zunächst noch keine Schlüsse irgendwelcher Art für die Zündspannungserniedrigung maßgebenden Faktoren ziehen.

Es ist zunächst ohne weiteres verständlich, daß sich die gemessene Löschspannungscharakteristik mit wachsendem transversalen Magnetfeld nach tieferen Spannungswerten verschiebt, da mit ansteigender Zündcharakteristik die innerhalb einer Partialentladung transportierte Elektrizitätsmenge und damit die Zahl der insgesamt in der Entladungsstrecke wirksamen Ladungsträger wächst. Haak (4) hat nun gezeigt, daß das Minimum der gemessenen dynamischen Löschspannungscharakteristik (d. h. wenn man mit Penning und Haak die Restionenhypothese zur Erklärung des Verlaufs der Minimalspannungscharakteristik heranzieht — das Maximum des Nachstromes, der nach dem Verlöschen der eigentlichen Entladung noch durch die Glimmstrecke fließt —) mit dem Maximum der maximalen Glimmströme zusammenfällt. Wenn die Penning-Haaksche Erklärung richtig ist, so müßten auch die maximalen Glimmströme mit der Stärke des angelegten transversalen Magnetfeldes wachsen. Dies ist auch in der Tat der Fall, wie aus Fig. 6 hervorgeht.

Bezüglich der dynamischen Zündspannung ist folgendes auffällig. Während bei Abschalten des Magnetfeldes die dynamische Zündspannungscharakteristik sich um verhältnismäßig geringe Beträge über den statischen Zündwert erhebt, um dann in einem breiten Frequenzbereich ziemlich steil abzusinken (Kurve 1, Fig. 4), steigt sie bei Anlegen eines Feldes von 880 bzw. 1000 Gauß (Kurve 2, und 3, Fig. 4) sehr erheblich über die statische Zündspannung und sinkt in einem engeren Frequenzbereich und mit geringerem Neigungswinkel ab (vgl. auch Fig. 5, Kurve 1—3). Nach den Ausführungen von Geffcken (1) ist das Zustandekommen der Zündcharakteristik (Kurve 3, Fig. 7) in der Addition zweier gedachter Kurven zu sehen. Von diesen beiden Kurven steigt die eine (Kurve 1, Fig. 7) von dem statischen Zündspannungswert Z_0 (Frequenz 0) aus zunächst steil an und nimmt dann langsamer mit wachsender Frequenz zu und ist durch die Ausbildung zündspannungserhöhender Gasbeladung auf der Kathode bedingt. Die andere Kurve (Kurve 2, Fig. 7) sinkt mit wachsender Frequenz ab und umfaßt die zündspannungserniedrigenden Einflüsse.

Nach unseren Versuchsergebnissen zu schließen würde dies bedeuten, daß die Krümmung derjenigen gedachten Kurve, die die zündspannungserniedrigenden Wirkungen umfaßt (Kurve 2, Fig. 7), mit wachsendem magnetischen Feld geringer wird. Das heißt, während durch Anlegen des magnetischen Feldes alle anderen Faktoren,

von denen ein Einfluß auf die dynamische Zündcharakteristik erwartet werden könnte, d. h. die insgesamt bei jeder Partialentladung durch die Entladungsstrecke gehende Elektrizitätsmenge

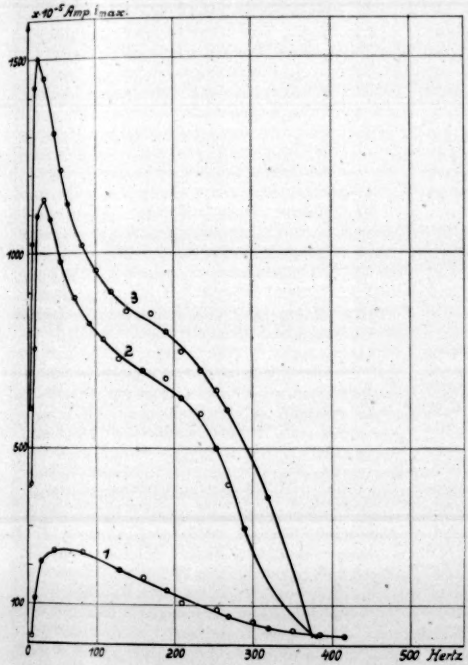


Fig. 6. Maximale Glimmströme im transversalen Magnetfeld. 1. $\mathfrak{H} = 0$ Gauß. 2. $\mathfrak{H} = 880$ Gauß. 3. $\mathfrak{H} = 1000$ Gauß.

und damit (bei gleicher Frequenz, d. h. bei praktisch gleicher Dauer der Entladungspausen) auch die erzeugten Temperaturen, Druckdifferenzen, Raumladungen, Gasbeladungen an den Elektroden u. dgl. wachsen, nehmen die zündspannungserniedrigenden Wirkungen ab. Da aber nur bewegte Ladungsträger von dem magnetischen Feld beeinflußt werden können, führt diese Feststellung fast zwingend zu der eingangs erwähnten Restionenhypothese zurück, d. h. man ist gezwungen, als Grund für die Zündspannungserniedrigung das Vorhandensein von Ladungsträgern, die noch aus der vorhergehenden Partialentladung stammen, innerhalb der Entladungsbahn anzunehmen.

Um das offensichtliche Abnehmen der zündungserniedrigenden Wirkungen mit der Stärke des angelegten transversalen Magnetfeldes noch eingehender zu prüfen, wurden gesonderte Versuchsreihen angesetzt. Bei diesen wurde davon ausgegangen, daß der statischen Zündspannung insofern ein ausgezeichneter Wert beigelegt werden kann, als sie demjenigen Zündwert entspricht, bei dem der Zündverzug unendlich groß wird (F. Tank u. K. Graf [9]), bei dem also das überhaupt erreichbare Minimum an Ionen in der Entladungsstrecke unter normalen Verhältnissen noch zu einer Zündung zu führen vermag. Wenn sich also im Verlauf der Maximalspannungscharakteristik dieser Zündwert einstellt, so kann man voraussetzen, daß damit ein bestimmter Gleichgewichtszustand zwischen den zündspannungserhöhenden (oder — wie man es vom Standpunkt der dynamischen Charakteristikaufnahme auch auffassen könnte — zündverzugserhöhenden) und den zündspannungserniedrigenden Einflüssen verbunden ist. Zeichnet man nun in Abhängigkeit von der Stärke des angelegten Magnetfeldes $\mathfrak{H}$ diejenige Frequenz auf, bei der sich jeweils die dynamische Zündspannung Z_d auf dem gleichen Wert wie die statische Zündspannung Z_s einstellt, so erhält man die Kurve 1 in der Fig. 8. Man ersieht aus dieser Darstellung, daß diese Kurve mit wachsender Stärke des Magnetfeldes ansteigt, um sich dann einem Maximalwert mehr oder minder asymptotisch zu nähern. Es ist also ganz offensichtlich, daß sich der gesamte Gleichgewichtszustand nach immer kürzeren Entladungspausen (= wachsender Frequenz) verschiebt. Da eine solche Verschiebung auch durch ein mit dem Magnetfeld an Steilheit zunehmenden Ansteigen derjenigen (gedachten) Kurve hervorgerufen sein könnte, welche den Verlauf der zündspannungserhöhenden Wirkungen wiedergibt, wurde eine zweite Versuchsreihe durchgeführt, bei der durch entsprechende Veränderung des Parallelkondensators C (vgl. Fig. 1) das Produkt $(Z-L)\,C$, und damit die bei einer jeden Partialentladung durch die Entladungsstrecke fließende Elektrizitätsmenge konstant gehalten wurde. Das Resultat dieser Messung zeigt die Kurve 2 in der Fig. 8. Auch hier steigt die kritische Frequenz, bei der die dynamische Zündspannung Z_d dem statischen Zündspannungswert Z_s gleich wird, mit der Stärke des angelegten magnetischen Feldes an. Da die Elektrizitätsmenge, die während der einzelnen Partialentladungen durch die Entladungsbahn transportiert wird, diejenige Größe ist, welche nach der bisherigen allgemeinen Ansicht und wohl auch mit größter Wahrscheinlichkeit für

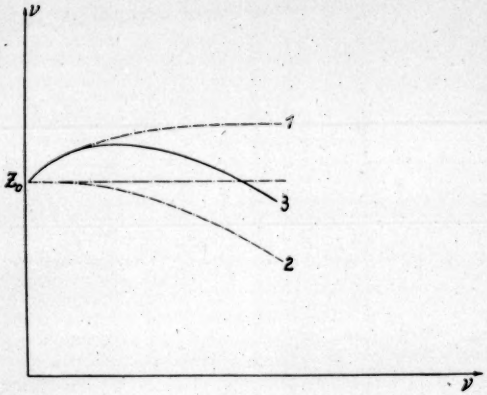


Fig. 7.

alle zündspannungserhöhenden Wirkungen in erster Linie maßgebend sein dürfte, und diese Größe völlig konstant gehalten wurde, gewinnt man also mit der beschriebenen Kurve 2 (Fig. 8) einen unmittelbaren Überblick über den Einfluß, welchen das Magnetfeld auf die zündspannungserniedrigenden Wirkungen ausübt. Einen ähnlichen Einblick gewährt eine dritte Versuchsreihe (Kurve 3, Fig. 8), bei der durch entsprechende Veränderung der Parallelkapazität C die Frequenz konstant gehalten wurde, und die sich hierbei jeweils ergebende Differenz zwischen der Maximalspannung Z_d und der statischen Zündspannung Z_s in Anhängigkeit von der Stärke des angelegten Magnetfeldes aufgezeichnet ist. Die Differenz nimmt anfangs zu und erreicht bei einer Feldstärke von 1000 Gauß einen konstanten Wert. Wir kommen somit zu dem folgenden Resultat:

1. Die zündspannungserniedrigenden Wirkungen wachsen mit kürzer werdenden Entladungspausen.

2. Die zündspannungserniedrigenden Wirkungen nehmen mit dem Ansteigen der Stärke eines transversalen Magnetfeldes sehr rasch ab, so daß unter sonst gleichen Umständen erst bei sehr viel kürzeren Entladungspausen der gleiche Zustand erreicht wird.

Hieraus kann nur der Schluß gezogen werden, daß die mit kürzer werdenden Entladungspausen wachsende Zündspannungserniedrigung tatsächlich durch freie Ladungsträger in der Entladungsbahn hervorgerufen wird. Diese freien Ladungsträger müssen — gemäß der in der Einleitung dargestellten Restionenhypothese — in irgendeiner Form aus der vorhergehenden Entladung stammen, und ihre Menge muß zeitlich abklingen, so daß nach einer kurzen Entladungspause eine wesentliche höhere Konzentration von Ladungsträgern in der Glimmstrecke vorhanden ist, als nach einer relativ langen Zündpause.

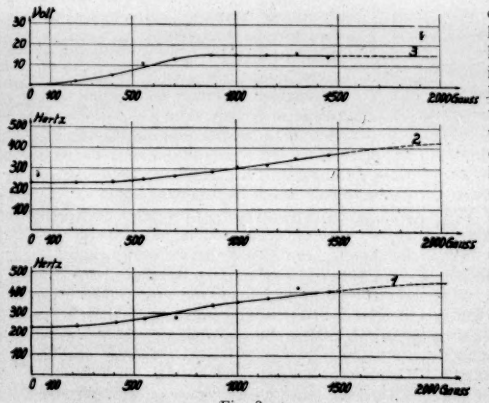


Fig. 8.

1. Kritische Frequenzen für $Z_d = Z_s = f(\mathfrak{H})$.
2. Kritische Frequenzen für $(Z-L)$. $C = \text{const.} = f(\mathfrak{H})$.
3. $Z_d - Z_d = f(\mathfrak{H})$.

Es gilt nun eine andere Modifizierung der Restionenhypothese zu finden, durch welche diese auch gegenüber den anfänglich erhobenen Bedenken bezüglich unwahrscheinlich langen Zeiten, nach denen solche Restionen noch in der Entladungsbahn vorhanden zu sein scheinen, aufrecht erhalten werden kann. Der Weg hierzu fand sich unter Berücksichtigung der Tatsache, daß es in der Glimmentladung bekanntlich sehr häufig zur Bildung von elektrischen Doppelschichten an der Kathode kommt (Seeliger [10]). Solche Doppelschichten bilden sich zunächst durch Anlagerung von Fremdatomen an der Kathodenoberfläche aus, welche einerseits aus dem Innern des Metallverbandes an die Oberfläche diffundieren und andererseits von außen aus dem Gasraum auf die Kathodenoberfläche auftreffen und dort zunächst durch atomare Kräfte festgehalten werden. Nach Seeliger (11) ist es überhaupt sehr fraglich, ob man in der Glimmentladung mit wirklich reinen, d. h. physikalisch und chemisch gegen das Metallinnere unveränderten Oberflächen arbeiten kann, da man die Aktivität der Gase

gegen die Metalle berücksichtigen muß. Zum mindesten handelt es sich in diesem Fall um eine dauernde Neubildung und Zerfall der Doppelschichten an der negativen Elektrode, die letzten Endes ihren Grund in einer Änderung der Sekundärstrahlungsfähigkeit der Kathode hat (Seeliger [10]).

Des weiteren stellen solche elektrischen Doppelschichten eine Oberflächenladung dar, welche durch die influenzierende Wirkung der Unterlage hervorgerufen wird, und welche positiv oder negativ sein kann, entsprechend der Elektroaffinität der Gasbeladung der Kathode.

Wir müssen bei der intermittierenden Glimmentladung eine analoge Erscheinung annehmen, die bereits von anderen Autoren, wie von Baeyer und Gehrts (12), Hughes (13) und von Baeyer und Tool (14), bei ihren Versuchen zur Vermeidung von Komplikationen durch Oberflächenschichten an den Elektroden beobachtet worden ist. Von Baeyer und Gehrts (12) konnten feststellen, daß die wahren Anfangsgeschwindigkeiten lichtelektrisch ausgelöster Elektronen sehr stark abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit der Kathode sind, wenn sie durch Behandlung ihrer Elektrode als Kathode bei einer Entladung unter niedrigen Drucken durch Zerstäuben von der Außenschicht befreiten. Unter Benutzung solcher Oberflächen fanden v. Baeyer und Gehrts (12), daß man Energien bis zu 6,3 Volt erhalten könne, welche sie als die wahre Energie der Emission aus dem Molekül betrachten. Durch ähnliche Versuche kommt Hughes (13) zu dem Ergebnis, daß die Verwendung der Elektrode als Kathode oder Anode nur die Bildung einer beschleunigenden (oder zuweilen einer verzögernden) Schicht auf der Elektrode zur Folge hat. Die Ladungsträger, die während der Entladung zur Platte und von ihr fortwandern, sollen dabei Anlaß zu geladenen Schichten auf der Oberfläche geben. Dieses Ergebnis ist durch die Untersuchungen von Baeyer und Tool (14) bestätigt worden. Diese Forscher arbeiteten unter verfeinerteren Versuchsbedingungen als wie von Baeyer und Gehrts (12) und konnten das maximale Emissionsvermögen der Platte bis auf 30 Volt steigern.

Die Lebensdauer der Doppelschichten kann dabei verhältnismäßig lang sein (bis zu mehreren Minuten). Bei ihrem Zerfall senden sie Ionen und Elektronen in den Entladungsraum aus, von denen die letztgenannten bei einer entsprechend hohen Spannung an der Glimmstrecke — wie sie bei der intermittierenden Glimmentladung tatsächlich besteht — fraglos zur Stoßionisation und damit zu einem entsprechend vorbereitenden Aufbau des Kathodenfalles fähig sind. Es ist durchaus wahrscheinlich, daß der Zerfall der Doppelschichten gerade in den allerersten, unmittelbar dem Verlöschen der Glimmentladung folgenden Zeiträumen von 0,001—0,1 sec am stärksten vor sich geht und dabei nach einer gewissen Funktion zeitlich abklingt. Setzen wir also voraus, daß es bei jedem Glimmstromstoß, welcher die Entladungsbahn durchfließt, zur Bildung von Doppelschichten an der Kathode kommt, die nach dem Verlöschen der Entladung — wenigstens teilweise — sehr rasch zerfallen und dabei einen zeitlich verhältnismäßig langsam abklingenden Strom von Ladungsträgern an den Entladungsraum abgeben, so sind wir unter vollständiger Aufrechterhaltung der Restionenhypothese nicht mehr gezwungen anzunehmen, daß sich freie Ladungsträger über unwahrscheinlich lange Zeiten in der Entladungsstrecke halten.

Setzen wir die beschriebene Doppelschichtenbildung voraus, so können wir bei ihrer bekannten Langlebigkeit des weiteren mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß der zunächst stattfindende rasch abklingende Zerfall nicht die ganze Schicht erfaßt, sondern nur ihre mehr oder minder unstabilen Teile berührt, also daß der Zerfall mit einer Stabilisierung der Schichten verbunden ist, welche dann selbst erst in den hierfür beobachteten Zeiten von Sekunden und Minuten endgültig zerstört werden. Hierdurch würden wir ein weiteres wichtiges Resultat gewinnen. Bekanntlich rufen stabile Doppelschichten in der Glimmentladung eine Erhöhung der Zündspannung hervor, und bekanntlich ist die Doppelschichtenbildung um so intensiver, je stärker die vorhergehende Entladung war. Infolgedessen können wir in den Doppelschichten die zündspannungserhöhenden, in ihrer anfänglichen, mit einer Emission von Ladungsträgern verbundenen Stabilisierung die zündspannungserniedrigenden Wirkungen sehen. Aus der Zusammenwirkung von beiden können wir dann tatsächlich, durch Effekte, die aus ein und derselben Ursache entspringen, den ganzen Verlauf der Zündcharakteristik verständlich erscheinen lassen.

Die obigen Ausführungen sind natürlich zunächst nur als Arbeitshypothese zu werten. Da es bisher keine Mittel gibt, um Doppelschichten an der Kathode einer Glimmentladungsstrecke unmittelbar festzustellen, konnten zur Prüfung und Erhärtung dieser Arbeitshypothese nur indirekte Beweismittel herangezogen werden. Es gibt jedoch eine Reihe von Mitteln, mit denen man auf die Bildung bzw. den beschleunigten Zerfall von Doppelschichten einzuwirken vermag. Es wurden daher in den folgenden Untersuchungen diese Mittel systematisch angewendet und festgestellt, ob und inwieweit die hierbei gewonnenen Resultate mit denjenigen übereinstimmen, die auf Grund der eben besprochenen Hypothese zu

erwarten gewesen wären. Soweit bei diesen verschiedenartigen Untersuchungen nicht offensichtliche Verschleierungen durch störende Nebeneffekte auftraten, war der Erfolg offenbar positiv.

Zunächst ist die Doppelschichtenbildung bekanntlich weitgehend von der Gasbeladung der Kathode abhängig. Je stärker diese Gasbeladung ist, um so stabilere Doppelschichten vermögen sich an der Kathode auszubilden. Infolgedessen ist mit zunehmender Entgasung der Kathode ein beschleunigter Zerfall der Doppelschichten und damit eine Erniedrigung der absoluten Zünd- und Löschspannungswerte zu erwarten. Ferner tritt mit steigender Kathodentemperatur eine rapide Zerstörung der Doppelschichten auf. Dieser überlagern sich jedoch als verschleiernde Effekte einerseits die beginnende Elektronenemission der Kathode, welche die Emission von Ladungsträgern aus den Doppelschichten weit überwiegt, sowie andererseits Dichteänderungen in der Gasstrecke durch die erhöhte Kathodentemperatur. Schließlich dürfte ein beschleunigter Abbau der Doppelschichten an einer lichtelektrischen Kathode zu erwarten sein, wenn man diese beleuchtet. Dieser Versuch sollte die saubersten Resultate ergeben, da außer der Beleuchtung der Kathode keinerlei Eingriffe in die Entladungsstrecke erfolgen.

In den nachfolgenden Abschnitten sind die Untersuchungen, die in dieser Richtung durchgeführt worden sind, einzeln eingehender beschrieben.

b) Die Gasbeladung.

Um zunächst einen Überblick über die Größe der Geschwindigkeit zu gewinnen, mit der sich Gasbeladungen einzustellen oder auszugleichen vermögen, wurden in größeren Zeitabständen voneinander serienweise Messungen der statischen Zünd- und Löschspannung vorgenommen. Hierzu diente eine Glimmröhre, deren Kathode nach Art der Glühkathode in einer Lilienfeld-Röhre aus einem Wolframdraht bestand, der in einer Ebene spiralenförmig aufgewickelt war. Dieser Kathode stand in einem Abstand von 10 mm eine Anode aus Eisenblech parallel gegenüber. Die Gasfüllung bestand aus 96 proz. Helium. Der Gasdruck betrug 27 m Hg, die Röhre war abgeschmolzen.

Zunächst wurde die Kathode, die vorher nicht besonders entgast worden war, durch Stromwärme während 90 Minuten auf hoher Weißglut gehalten, so daß eine starke Entgasung einsetzte. Dann wurde nach vollständiger Abkühlung in Zeitabständen von je 2 Minuten die statische Zünd- und Löschspannung je 30 mal gemessen. Dabei stiegen beide Spannungswerte von Messung zu Messung zunächst steil an, um sich dann asymptotisch einem Grenzwert zu nähern (Fig. 9, Kurve 1).

Diese Erscheinung ist natürlich durch die mit dem Ionenbombardement bei jeder einzelnen Meßentladung verbundenen neuen Gasbeladung der Kathode verursacht. Es fällt jedoch bereits auf, daß Zeiten von 2 Minuten nicht genügen, um diese Gasbeladung etwa wieder rückgängig zu machen. Andererseits ist bemerkenswert, daß

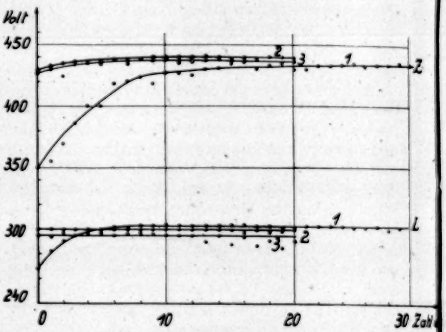


Fig. 9. Statische Zünd- und Löschspannungs-Messungen.

die bei jeder Messung doch mindestens für 2—3 Sekunden bestehende Glimmentladung keineswegs in der Lage ist, bereits die volle Gasbeladung der Kathode zu erzeugen. Diese Vorgänge sind also sehr träge.

Noch deutlicher kommt diese Erscheinung in den Kurven 2 und 3 in der Fig. 9 zum Ausdruck, welche in gleicher Weise 2 bzw. 16 Stunden nach Beendigung der ersten Meßreihe aufgenommen wurden. Der anfängliche Verlauf der Kurven weist auf eine inzwischen erfolgte wahrscheinlich wohl nur auf Diffusion im Metall zurückzuführende ganz geringe Gasverarmung der Kathodenoberfläche hin. Es kann also mit Sicherheit angenommen werden, daß periodische Schwankungen in der Gasbeladung der Kathode zwischen rasch aufeinander folgenden Partialentladungen der intermittierenden Glimmentladung wohl kaum auftreten, wenigstens aber keinen Einfluß auf den Verlauf der Zündcharakteristik haben können.

Da sich bei einer abgeschmolzenen Röhre eine vollständige Entgasung der Kathode natürlich nicht durchführen läßt, wurden die eigentlichen Untersuchungen über den Einfluß der Entgasung auf den Verlauf von Zünd- und Löschcharakteristik an der Pumpe vorgenommen. Zu diesem Zweck wurde die gleiche Röhre an die früher beschriebene Vakuumanlage angeschmolzen. Dann

wurde die Röhre in die Schaltung Fig. 2 gelegt. Als Füllgas diente reiner Stickstoff, das Versuchsvakuum wurde stets wieder genau auf 2,20 mm Hg eingestellt. Die Gesamtkapazität der Anordnung betrug 1100 cm.

Die Untersuchungen sind in der folgenden Weise durchgeführt worden. Zunächst wurde eine dynamische Zünd- und Löschcharakteristik an der ungeglühten Kathode und ohne flüssige Luft von dem Entladungsgefäß aufgenommen (Kurve 1, Fig. 10). Die Glimmröhre wurde sodann ein zweites Mal evakuiert, und alle schädlichen Dämpfe durch flüssige Luft ausgefroren (Kurve 2, Fig. 10), die Kathode blieb dabei noch ungeglüht. Unter ständigem Pumpen und einem Dauerglühen der negativen Elektrode von 90 Minuten wurde daran anschließend die Versuchsreihe 3 (s. Fig. 10) gewonnen. Dieser Evakuierungsprozeß wurde über die gleiche Zeitdauer ein zweites Mal angewendet (Kurve 4, Fig. 10), und zum Schluß glühte die Kathode in Abständen von 5 Minuten bei gleichzeitigem Ausheizen des Entladungsgefäßes während 3 Stunden (Kurve 5, Fig. 10).

Aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen ersehen wir zunächst, daß mit zunehmender Entgasung der Kathode eine Verminderung der

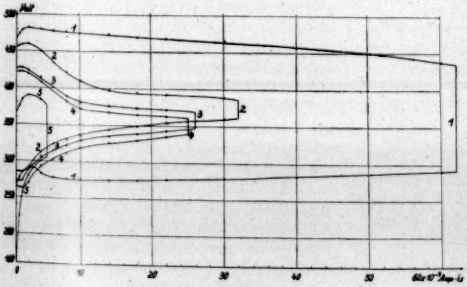


Fig. 10. Entgasung der Kathode.

absoluten Spannungswerte, bei denen die Zündung erfolgt, eintritt. Es besteht allerdings keine absolute Parallelität zwischen den vorliegenden und vorangegangenen Untersuchungen, da die dort beobachtete Zündspannungserniedrigung bei der Entgasung der Kathode im abgeschmolzenen Entladungsgefäß auch auf die hiermit verbundene Versetzung des Edelgases mit unedlen Beimengungen zurückgeführt werden könnte. In dem vorliegenden Fall wurden aber alle Fremdgase, die bei dem Glühen der Kathode aus derselben entweichen, vor dem Einlassen der neuen Füllung stets sorgfältig abgepumpt. Es ist also zu konstatieren, daß die entgaste negative Elektrode unter dem Auftreffen von Ionen offenbar leichter Elektronen abgibt, als eine mit Gas beladene Elektrode. Da andererseits eine gasbeladene Kathode nach Herrmann (15) Elektronen leichter emittiert, als eine gasfreie Kathode, so erscheint dieses Resultat zunächst merkwürdig. Es würde gut verständlich sein, wenn man eine mit der Gasbeladung an Widerstandsfähigkeit zunehmende Schutzschicht annehmen würde, die die Kathode bedeckt und den Ionenaufprall abschirmt.

Des weiteren ist auffällig, daß die gemessenen dynamischen Löschcharakteristiken von Kurve zu Kurve um immer wachsendere Beträge nach niederen Spannungswerten absinken. Nach Penning (3) und Haak (4) würde dies bedeuten, daß der jeder Partialentladung folgende Nachstrom mit zunehmender Entgasung wächst. Dies ist insofern besonders auffällig, als damit gleichzeitig eine wachsende starke Krümmung der Zündkurve (vgl. Kurve 2—5, Fig. 10) parallel geht.

Mit unserer Arbeitshypothese sind diese Erscheinungen durchaus im Einklang. Die Doppelschichtenbildung ist um so intensiver, d. h. die Stabilität der Doppelschichten wird um so größer, je intensiver die Gasbeladung der Kathode ist. Mit zunehmender Entgasung der Kathode werden also die Doppelschichten, die bei einer Partialentladung gebildet werden, immer rascher zerfallen, und dabei einen immer stärkeren Strom von Ladungsträgern (Nachstrom) in den Entladungsraum entsenden, so daß die gemessene Löschspannung immer tiefer unter den wahren Löschwert absinkt. Gleichzeitig wird bei langsamen Zündfolgen mit zunehmender Entgasung der negativen Elektrode im Augenblick der nächsten Zündung der Entladung zunächst praktisch keine zündhindernde stabile Doppelschicht vorhanden sein. Bei mittleren Geschwindigkeiten der Zündfolgen werden dann die Doppelschichten, die sich jeweils wieder unter dem Einfluß der Glimmentladung an der Kathode bilden und im Augenblick der nachfolgenden Zündung noch teilweise vorhanden sind, einen relativ starken zündspannungserhöhenden Einfluß ausüben. Folgen die Glimmentladungen dagegen sehr schnell aufeinander, so muß schließlich die infolge des besonders raschen Zerfalls der Doppelschichten verursachte, relativ starke Emission von Ladungsträgern aus den Doppelschichten einen besonders großen zündspannungserniedrigenden Einfluß ausüben.

Unter extrem sauberen Versuchsbedingungen, bei denen dann vielleicht überhaupt keine Doppelschichtenbildung eintreten könnte, würde wohl ein vollkommen horizontaler Verlauf von Zünd-

und Löschcharakteristik zu erwarten sein. Derartige Verhältnisse ließen sich jedoch trotz aller Bemühungen mit der vorliegenden Anordnung nicht erreichen, obwohl ein solches Resultat offenbar die beste Stütze der ganzen Auffassung, welche in dieser Arbeit ausgeführt worden ist, gewesen wäre. Dafür ließ sich jedoch bei den folgenden Untersuchungen an der glühenden Kathode ein fast äquivalentes Resultat erzielen.

c) Glühende Kathode.

Die Glimmröhre, welche für diesen Versuch benutzt wurde war die gleiche wie für die vorhergehenden Untersuchungen. Als Gasfüllung wurde Helium unter einem Gasdruck von 27 mm Hg verwendet. Die Gesamtkapazität der Anordnung betrug in diesem Fall 750 cm. Die Durchführung dieser Messungen an der glühenden Kathode war wesentlich einfacher, da während der ganzen Versuche die Gasfüllung unverändert blieb und lediglich der Kathode bei einer neuen Versuchsreihe eine andere Temperatur gegeben wurde. Die Kathodentemperatur wurde mit einem optischen Pyrometer nach Wanner bestimmt.

Die gewonnenen Meßreihen sind in der Fig. 11 Kurve 2—5 wiedergegeben, und zwar für die

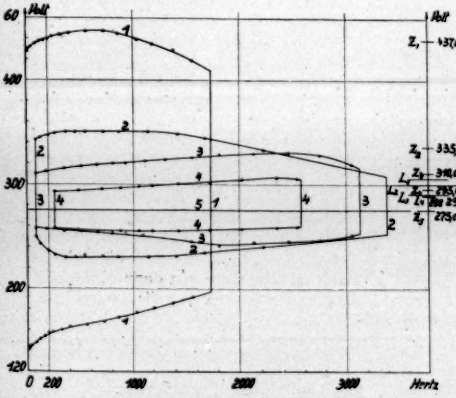


Fig. 11. Glühende Kathode.

1. $t = 20^0$ C.
2. $t = 1000^0$ C. 3. $t = 1190^0$ C.
4. $t = 1225^0$ C. 5. $t = 1270^0$ C.

Kathodentemperaturen von 1000^0, 1190^0, 1225^0 und 1270^0 C. Zum Vergleich ist als Kurve 1 (Fig. 11) noch eine Aufnahme bei kalter Kathode eingefügt.

Zunächst beobachtet man ein Absinken der absoluten Zündwerte mit steigender Temperatur der negativen Elektrode. Diese Erscheinung ist leicht erklärlich, wenn man berücksichtigt, daß mit der Erhitzung der Kathode neben Dichteunterschieden im Gas, gleichzeitig bei höheren Temperaturen eine Glühelektronenemission der Kathode einsetzt. Diese beiden Effekte sind schwer trennbar, insbesondere scheinen sie in dem vorliegenden Fall offenbar beide eine Erniedrigung der absoluten Zündwerte herbeizuführen, wie sich aus Messungen bei niederen Kathodentemperaturen ergab. Den stärksten Einfluß übt aber bei höheren Temperaturen der Kathode die beginnende Elektronenemission derselben aus, denn von 1225^0 C steigt die Elektronenemission so stark an, daß Intermittenzen unmöglich werden.

Ferner fällt bei genauer Betrachtung der Kurven auf, daß die erreichbare Maximalfrequenz von der Aufnahme bei kalter Kathode bis zu der Messung bei einer Kathodentemperatur von 1190^0 C zunimmt und sich gleichzeitig das Kurvenmaximum, welches immer weniger hervortritt, von der Frequenz $\nu = 620$ Hertz (Kurve 1, Fig. 11) ausgehend nach immer höheren Frequenzen verschiebt (Kurve 3, Fig. 11, $\nu = 2460$ Hertz). Was jedoch besonders merkwürdig erscheint, ist das Absinken der maximalen Glimmströme, welche in der Fig. 12 (Kurve 1—4) gesondert dargestellt sind, mit denen wie andererseits nach der Penning-Haakschen Auffassung ohne weiteres verständlich ist, die gemessenen Löschspannungen ansteigen. Bei einer Kathodentemperatur von $t = 1270^0$ C fallen Zünd- und Löschspannung fast völlig aufeinander, und Intermittenzen sind nicht mehr möglich.

Alle diese Beobachtungen befinden sich in Übereinstimmung mit unserer Arbeitshypothese. Wie mit zunehmender Entgasung der Kathode die Doppelschichtenbildung weitgehend verhindert werden kann, so ist dies auch durch steigende Erwärmung der negativen Elektrode zu erreichen. Während es jedoch an der entgasten Kathode zunächst immer noch zu einer geringen Doppelschichtenbildung kommt, die lediglich einem beschleunigten Zerfall unterliegt, vermögen sich an der glühenden Kathode nur äußerst dünne Doppelschichten auszubilden, da die Metallatome der Kathode infolge der zunehmenden Temperatur schon zu weite Bewegungen ausführen, um noch in größere Entfernung Gasatome durch ihre über die Metalloberfläche reichenden elektrischen Kräfte für meßbare Zeiten zu binden. Der Zerfallstrom nimmt also sehr stark ab, und die Minimalspannung nähert sich immer mehr und mehr der wahren Lösch-

spannung. Andererseits wird auch der Einfluß des Zerfallstromes auf die nächste Zündung mit wachsender Temperatur immer geringer, und erst bei entsprechend kurzen Entladungspausen, d. h. bei hoher Frequenz, überhaupt bemerkbar. Infolgedessen verschiebt sich das Maximum der Zündkurve und die erreichbare Höchstfrequenz nach immer höheren Frequenzen (Kurve 2 und 3,

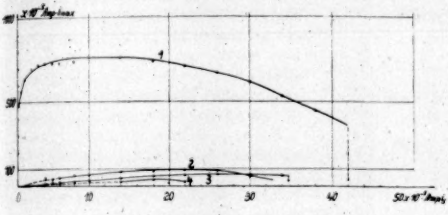


Fig. 12.
Glühende Kathode
1. $t = 20^0$ C. 2. $t = 1000^0$ C.
Maximale Glimmströme
3. $t = 1190^0$ C. 4. $t = 1225^0$ C.

Fig. 11), bis bei etwa 1225^0 C die Elektronenemission merkbar einsetzt. Diese Elektronenemission addiert sich zu dem Zerfallstrom und setzt dadurch den Einfluß der Ladungsträger auf die Zündcharakteristik vorübergehend noch einmal herauf (Kurve 4, Fig. 11), so daß sowohl die erreichbare Höchstperiodenzahl, als auch das Maximum der Zündcharakteristik wieder auf niedere Frequenz ($\nu = 2350$ Hertz) zurückgeht. Bei einer weiteren Erhöhung der Kathodentemperatur wird infolge der wachsenden Elektronenemission der negativen Elektrode die Doppelschichtenbildung weitgehend verhindert, bis sie schließlich gänzlich unterbleibt und infolgedessen der Zerfallstrom völlig zum Verschwinden kommt.

Das Absinken der Reißfrequenz erklärt sich daraus, daß sich mit steigender Elektronenemission der Kathode der kritische Wert, d. h. das Knie in der Brenncharakteristik für den Übergang der Brenncharakteristik vom negativen zu dem positiven Verlauf zu niederen Stromwerten verschiebt (Geffcken [1]).

Zusammenfassend kann bemerkt werden, daß auch die Versuche an der glühenden Kathode mit unserer Arbeitshypothese in Übereinstimmung sind, wenn auch zunächst eine gewisse Verschleierung der Resultate zu verzeichnen ist, welche hauptsächlich durch die infolge der Temperaturerhöhung der Kathode verursachten Dichteveränderungen in der Gasstrecke und durch die Elektronenemission der negativen Elektrode hervorgerufen wird.

d) Photoeffekt.

Die Wirkung der Elektronenemission an der glühenden Kathode auf die Doppelschichtenbildung war von der reinen Temperaturwirkung nicht zu trennen. Ein eingehenderes Studium dieser Erscheinung erschien noch sehr wertvoll zu sein. Dabei mußte nur dafür Sorge getragen werden, daß nach Möglichkeit alle verschleiernden Nebeneffekte (wie Erhitzung der Kathode, größere Dichteveränderungen in der Gasstrecke u. dgl.) unterbunden werden. Hierzu bietet der Photoeffekt einen sehr brauchbaren Weg, da bei ihm außer der Beleuchtung der Kathode keinerlei Eingriffe in die Entladungsbahn gemacht werden.

Durch die Beleuchtung der negativen Elektrode werden bei Benutzung des Photoeffektes Elektronen aus der Kathode freigemacht und — gemäß dem Einsteinschen Gesetz — mit teilweise recht erheblichen Geschwindigkeiten durch Doppelschichten, welche die Kathode etwa bedecken, hindurchgeschossen. Es ist zu vermuten, daß ein solches Durchschießen der Doppelschichten mit Elektronen die Schichten zu einem beschleunigten Zerfall bringen muß. Man kann auf Grund einer einfachen Überlegung voraussagen, welche Effekte auftreten müssen, daß — unter Voraussetzung der Richtigkeit unserer Arbeitshypothese — der Verlauf der Zündcharakteristik durch die Zahl von Ladungsträgern, welche infolge des Zerfalls der Doppelschichten jeweils in den Entladungspausen emittiert werden, maßgebend beeinflußt wird.

Betrachten wir an Hand von Fig. 13 schematisch den Vorgang, der sich in der Pause zwischen zwei Partialentladungen unter diesen Voraussetzungen abspielt, so erhalten wir folgendes. Bei unbeleuchteter Kathode zerfallen die Doppelschichten zunächst verhältnismäßig langsam, und die jeweils in dem Entladungsraum vorhandene Zahl n von Ladungsträgern (Ordinate) nimmt mit der Zeit t (Abszisse) langsam ab. Es ergibt sich also etwa eine Funktion gemäß Kurve 1 in der Fig. 13. Wird jetzt die Kathode der Entladungsstrecke beleuchtet, so treten aus ihr Elektronen aus, welche die Doppelschichten durchschießen und in den Entladungsraum gelangen. Bei einem mittleren Elektronenstrom i_1 zerfallen die Doppelschichten rascher, und es ergibt sich in der ersten Zeit eine verhältnismäßig höhere Konzentration von Ladungsträgern als bei unbeleuchteter Kathode. Sie sinkt aber dann infolge der allmählichen Vernichtung der Doppelschichten unter den Betrag, welcher jeweils der Anzahl von freien Ladungsträgern bei unbeleuchteter negativer Elektrode entspricht, herab, und strebt

schließlich einem Endwert asymptotisch zu. Dieser Grenzwert ist durch den Photostrom i_1 bestimmt, er liegt also über Null. Die Kurve 2 in der Fig. 13, welche diesen Vorgang veranschaulicht, schneidet also die Kurve 1 in der Fig. 13 zweimal, und zwar das zweite Mal in dem

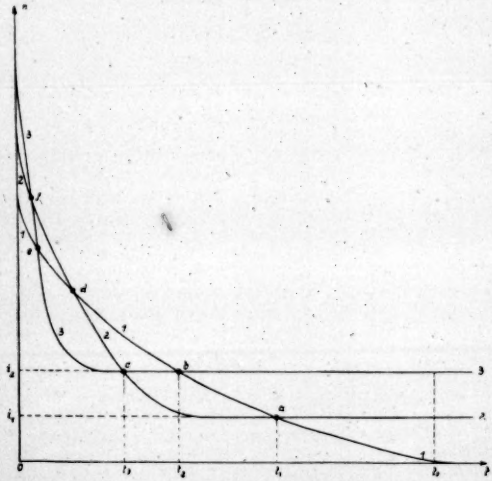


Fig. 13. Photoeffekt.
1. Kathode unbeleuchtet. 2. Kathode beleuchtet (i_1).
3. Kathode beleuchtet (i_2).

Punkte a. Geht man noch zu stärkerer Beleuchtung (i_2) über, so ergibt sich die Kurve 3 in der Fig. 13, welche sowohl die Kurve 1 als auch die Kurve 2 schneidet, und zwar zuerst die Kurve 1 in dem Punkt b und dann die Kurve 2 in dem Punkt c.

Da die dynamische Zündspannung, die in der Zündcharakteristik dargestellt ist, um so niedriger wird, je höher die bei der Zündung bestehende jeweilige Konzentration von Ladungsträgern in dem Entladungsraum ist, und die hinaufgleitende Spannung nach um so kürzeren Zeiten t in die Gebiete gelangt, welche für die Zündung der Glimmentladung in Frage kommen, so werden wir den folgenden Verlauf der Zündcharakteristik zu erwarten haben. Bei niederen Frequenzen (großes t), also z. B. bei einer Entladungspause von der Länge t_0 zwischen zwei Partialentladungen, liegt die dynamische Zündspannung bei starker Beleuchtung unterhalb derjenigen Zündspannung bei mittlerer Beleuchtung der Kathode, und diese wieder unterhalb derjenigen Zündspannung bei unbeleuchteter negativer Elektrode. Mit steigender Frequenz nähern sich die Charakteristiken einander mehr und mehr, schließlich schneiden sich bei einer Länge der Entladungspause t_1, welche einer mittleren Frequenz der Partialentladungen entspricht, zunächst die Charakteristiken, welche ohne Beleuchtung und welche mit einer mittleren Beleuchtung der Kathode aufgenommen sind in dem Punkt a (vgl. Fig. 13). Dann kreuzen sich bei einer etwas höheren Frequenz, die der weiterhin verkürzten Entladungspause t_2 entspricht, die ohne Beleuchtung aufgenommene Zündcharakteristik, und die mit starker Beleuchtung gemessene Maximalspannungscharakteristik, entsprechend Punkt b in der Fig. 13. Schließlich werden sich bei hohen Frequenzen, welche der sehr kurzen Entladungspause t_3 entsprechen, auch noch die mit mittlerer und starker Beleuchtung aufgenommenen Charakteristiken schneiden, entsprechend Punkt c in der Fig. 13. Bei ganz hohen Frequenzen müßten dann nochmals drei Schnittpunkte d, e, f der Zündcharakteristiken untereinander in der gleichen Reihenfolge auftreten (vgl. Fig. 13).

Der Versuch bestätigt diese Voraussage durchaus. Die zweite Schnittpunktsserie läßt sich allerdings nicht mehr verifizieren, da die Intermittenzen schon bei wesentlich niedrigeren Frequenzen, als sie den hierfür maßgebenden, äußerst kurzen Entladungspausen entsprechen würden, abreißen, und die Entladung in den stabilen Brennzustand übergeht. Die eingehender diskutierte erste Schnittpunktsserie sowie ihre Reihenfolge und alle übrigen Annahmen, die über den Verlauf der Maximalspannungscharakteristik gemacht wurden, werden durch den Versuch vollkommen bestätigt.

Die Versuche wurden in der üblichen Schaltung (Fig. 2) mit der Glimmröhre mit Kaliumkathode durchgeführt. Zur Beleuchtung der Kathode diente eine Osramprojektionslampe von 84 Hefnerkerzen, welche mit der Entladungsstrecke gemeinsam in einem schwarzen Kasten eingeschlossen war. Es wurden drei Versuchsreihen mit den Beleuchtungen 0, 340 und 2100 Lux aufgenommen. Die Gesamtkapazität der Anordnung betrug unverändert in allen Fällen 1120 cm. Die Resultate dieser Versuchsreihen sind in der Fig. 14 (Kurve 1—3) dargestellt. In diesem Diagramm sind auch die den Schnittpunkten a, b, c in der Fig. 13 entsprechenden Charakteristikpunkte mit a, b, c bezeichnet.

Die Fig. 14 zeigt neben den Maximalspannungscharakteristiken auch die Charakteristiken für die gemessenen Löschspannungen. Man übersieht ohne weiteres, daß die Kurven auch in dem vorliegenden Fall in Übereinstimmung mit der Penning-Haakschen Hypothese verlaufen. Da mit absinkender Zündspannung die bei jeder Partialentladung durch die Entladungsbahn gehende Elektrizitätsmenge geringer wird, und infolgedessen auch der maximale Glimmstrom entsprechend verläuft (vgl. Fig. 15), so muß der nach dieser Hypothese angenommene Nachstrom schwächer werden, und demzufolge die gemessene Löschspannung ansteigen (s. Fig. 14). Insofern zeigen diese Kurven nichts Neues, bzw. stellen lediglich eine weitere Stütze dieser Hypothese dar. Wichtig ist jedoch, daß sich auch die Löschcharakteristiken in den Punkten a_1, b_1, c_1 in der gleichen Reihenfolge, jedoch erst bei jeweils höheren Frequenzen als die zugehörigen Zündcharakteristiken in den Punkten a, b, c schneiden. Der Nachstrom, welcher bewirkt, daß die Spannung an der Glimmstrecke nach dem Verlöschen der Entladung noch unter den eigentlichen Löschwert absinkt, wird dem Ladestrom i_s natürlich wesentlich früher gleich als die nächste Zündung erfolgt. Es liegt nun ohne weiteres nahe, die Träger dieses Nachstromes mit den Ladungsträgern zu identifizieren, welche von den zerfallenden Doppelschichten in den Entladungsraum geliefert werden. Greifen wir also auf unser Diagramm in der Fig. 13 zurück, so wird bei einer Frequenz, bei der die nächste Glimmladung nach einer Zeit t_1 zündet, das Gleichwerden des Nachstromes und des Aufladestromes schon nach einer kürzeren Zeit etwa t_2 erfolgen. Zu dieser Zeit t_2 ist aber die in der Entladungsbahn vorhandene Konzentration an Ladungsträgern — und damit der Nachstrom — bei mittlerer Beleuchtung der Kathode schon wesentlich kleiner geworden, als die Zahl von Ladungsträgern, die bei unbeleuchteter negativer Elektrode in der Glimmstrecke vorhanden sind. Infolgedessen muß bei derjenigen Frequenz, bei welcher sich die zugehörigen Maximalspannungscharakteristiken schneiden, die bei beleuchteter Kathode gemessene dynamische Löschspannung noch über dem Spannungswert liegen, der bei unbeleuchteter Kathode an der Glimmstrecke gemessen wird. Das Kreuzen der beiden Charakteristiken kann also erst bei höheren Frequenzen auftreten. Die gleichen Überlegungen lassen sich natürlich auch auf die anderen Schnittpunkte übertragen, und man ersieht, daß sich auch diese Erscheinung mit unserer Arbeitshypothese in Einklang bringen läßt.

Zusammenfassend ist von diesen Untersuchungen zu sagen. Sie bestätigen in der Tat unsere Annahme, daß sich während jeder Partialentladung Doppelschichten an der Kathode ausbilden, die dann innerhalb der Entladungspausen zerfallen und dabei freie Ladungsträger (Ionen

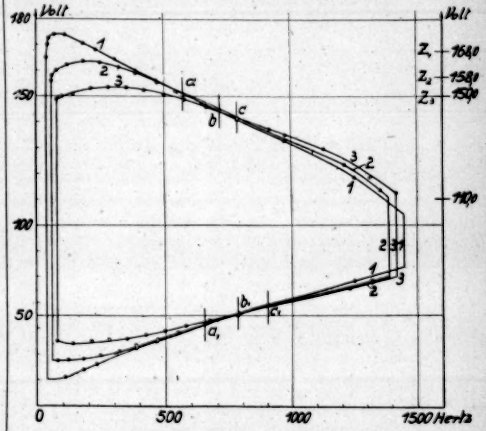


Fig. 14. Photoeffekt.
1. 0 Lux. 2. 340 Lux. 3. 2100 Lux.

und Elektronen) in den Entladungsraum aussenden. Die freien Ladungsträger tragen den Penning-Haakschen Nachstrom, und verursachen auch das von Geffcken (1), Mauz und

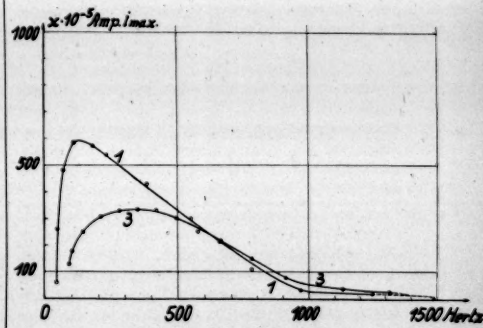


Fig. 15. Photoeffekt.
Maximale Glimmströme.
1. 0 Lux. 2. 2100 Lux.

Seeliger (2), Penning (3) und Haak (4) beobachtete Absinken der dynamischen Zündspannung mit wachsender Frequenz, d. h. mit kürzer werdenden Entladungspausen.

Zusammenfassung.

1. Es werden Bedenken gegen die von Geffcken, sowie von Mauz und Seeliger näher begründete Auffassung geltend gemacht. Nach der Ansicht der genannten Autoren soll die bei der intermittierenden Glimmentladung mit wachsensender Frequenz auftretende Zündspannungserniedrigung durch Restionen, welche sich von der vorhergehenden Partialentladung noch in dem Entladungsraum befinden sollen, hervorgerufen werden. Es erscheint bei den in Frage stehenden Drucken und elektrischen Feldstärke nicht möglich, daß nach Zeiten von 10^{-2}—10^{-3} sec noch solche restlichen Ionen in dem Entladungsraum vorhanden sein können, da die Theorie der Ionenbeweglichkeiten ihr völliges Verschwinden nach mindestens 10^{-5} sec ergibt.

2. Es wird durch die Untersuchungen in einem transversalen Magnetfeld gezeigt, daß trotzdem die genannte Zündspannungserniedrigung in erster Linie durch eine mit der Frequenz zunehmenden Zahl von Ladungsträgern, die sich im Augenblick der Zündung in der Entladungsbahn befinden, hervorgerufen wird.

3. Es wird die Annahme gemacht, daß die Restionen aus Doppelschichten stammen, die während jeder Entladung an der Kathode neu gebildet werden und in der darauffolgenden Entladungspause zerfallen. Dabei geben sie einen relativ langsam abklingenden Strom von Ladungsträgern (Ionen und Elektronen), von denen die letzteren bei genügend hohen Feldern zur Stoßionisation fähig sind) an den Entladungsraum ab. Diese Annahme wird geprüft durch die Untersuchungen über den Einfluß, welcher

a) durch Entgasung der Kathode,

b) durch Erwärmung der Kathode,

c) durch aus der Kathode austretende Photoelektronen auf den Verlauf von Zünd- und Löschcharakteristik ausgeübt wird. Die gewonnenen Resultate stützen sämtlich die obige Annahme, da sich alle aus dieser Annahme notwendig folgenden Voraussagen erfüllen.

4. Von der Tatsache ausgehend, daß Doppelschichten an sich erhöhend auf die Zündspannung einer Glimmentladung wirken, wird die obige Annahme erweitert. Es wird angenommen, daß der anfängliche, mit reichlicher Abgabe von Ionen und Elektronen verbundene Zerfall der Doppelschichten zunächst nur die instabilen Elemente der Doppelschichten erfaßt, so daß nur bei sehr kurzen Entladungspausen eine Zündspannungserniedrigung eintritt, während sich bei längeren Entladungspausen die normale zündspannungserhöhende Wirkung der Doppelschichten geltend macht, die erst bei sehr langen Entladungspausen durch das endgültige Verschwinden auch der letzten stabilen Schichtteile wegfällt. Es ergibt sich auf diese Weise eine einfache und einheitliche Erklärung des gesamten Verlaufs der Zündcharakteristik.

5. Auf Grund der Resultate, die sich an der Glimmröhre mit Kaliumkathode ergaben, wird die Annahme zu 3 dahingehend erweitert, daß der Penning-Haaksche Nachstrom, der für den Verlauf der gemessenen Löschcharakteristik maßgebend ist, aus dem Zerfall der Doppelschichten stammt und durch die anfängliche sehr rasche Auflösung der Schichten hervorgerufen wird.

Die vorliegende Arbeit wurde im Theoretisch-Physikalischen Institut der Universität Leipzig unter der Leitung von Herrn Dr. H. Geffcken ausgeführt, dem ich für seine Anregungen zu dieser Arbeit, sowie sein reges Interesse und die stete Förderung ihres Fortganges und ihres Abschlusses zu größtem Dank verpflichtet bin.

Meines inzwischen verstorbenen Lehrers Herrn Geheimrat Prof. Dr. Th. Des Coudres möchte ich auch an dieser Stelle gedenken.

Herr Prof. Dr. E. Marx hat mich beim Abschluß und der Redaktion der Arbeit freundlichst unterstützt, und ich danke ihm hierfür ergebenst.

Ferner danke ich Herrn Dr. H. Geffcken und Herrn Dr. H. Richter, welche mir bereitwilligst einige experimentelle Hilfsmittel aus ihrem Laboratorium zur Verfügung stellten.

Anhang.

a) Allgemeines.

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit wurden eingehende Untersuchungen über die Eignung der verschiedenen an sich möglichen Methoden zur Aufnahme der Zünd- und Löschspannungscharakteristiken an einer intermittierend arbeitenden Glimmröhre durchgeführt. Da diese Untersuchungen von allgemeinem Interesse sein dürften, sind sie im folgenden zusammengestellt.

Es stehen für diesen Zweck zunächst zwei Verfahren zur Verfügung.

1. Die rein elektrostatische Spitzenspannungsmessung, welche z. B. von Geffcken (1) benutzt wurde,
2. die Nernstsche Kompensationsschaltung mit Ventil, die Penning (3) und Haak (4) verwendet haben.

Die zuerst genannte Schaltung hat den Nachteil, daß sie nur Maximal- und nicht Minimalspannungswerte sauber zu messen gestattet. Die dynamischen Löschspannungswerte korrigieren sich nicht automatisch bei jeder Partialentladung, und können sich infolge von selbst beliebig ge-

ringen Isolationsfehlern der Versuchsanordnung auf die Dauer verschieben. Dieser Nachteil läßt sich jedoch auf zwei Wegen umgehen.

a) Es wird die Minimalspannungsmessung durch eine Maximalspannungsmessung an dem Ventil *V.R.* (vgl. Fig. 2), welches mit der Glimmröhre *Gl* in Reihe liegt, ersetzt. Der gesuchte Minimalwert an der Glimmstrecke wird durch Subtraktion des auf diese Weise ermittelten Maximalspannungswertes von der (konstanten) Gesamtspannung gewonnen.

b) Die Isolationsfehler der Versuchsordnung werden durch eine Gegenleitfähigkeit von geeigneter Größe kompensiert. Die erste dieser Schaltungen soll im folgenden als Dreipunktschaltung bezeichnet werden, die zweite, welche in der vorliegenden Arbeit schließlich laufend verwendet wurde, nachdem als Gegenleitfähigkeit eine Photozelle eingeführt war, wird unter dem Namen Gegenleitfähigkeit beschrieben.

Die an zweiter Stelle genannte Schaltung hat zunächst den Nachteil, daß bei Benutzung von Hochspannungsakkumulatorenbatterien von entsprechend geringer Kapazität die Anwendung normaler Potentiometer wegen ihres relativ hohen Stromverbrauches nicht ratsam ist. Auf einen Vorschlag von Herrn Dr. H. Geffcken wurde dieser Nachteil durch die Verwendung eines variabel heizbaren Glühventiles in Reihe mit einem hochohmigen Widerstand beseitigt. Diese Meßmethode wird im folgenden als Röhrenpotentiometer bezeichnet.

b) Die Dreipunktschaltung.

Die Schaltung ist aus der Fig. 16 zu ersehen. Von der negativen Seite der Hochspannungsakkumulatorenbatterie von 1000 Volt, deren positiver Pol geerdet ist, wird der Elektronenstrom über die Vorschaltröhre *V.R.* nach der negativen Seite der Glimmröhre *Gl* geführt. Auf der positiven Seite der Versuchsanordnung liegen das Strommeßinstrument *J* und das Telephon *T*. Das Ventil *V* und das Elektrometer *E* sind in Reihe geschaltet. Sie können über den Kommutator *W* und den Schalter *S* parallel zu der Glimmröhre *Gl* (Stellung 1 der Wippe *W* und des Schalters *S*) oder parallel zu der Vorschaltröhre *V.R.* (Stellung 2 der Wippe *W* und des Schalters *S*) geschaltet werden. Im ersteren Fall werden mit dem Elektrometer *E* die maximalen Spannungsdifferenzen, die während einer Partialentladung an der Glimmstrecke auftreten, gemessen. Im zweiten Fall werden die höchsten an der Vorschaltröhre vorkommenden Spannungsunterschiede bestimmt. Durch Subtraktion des letzteren Spannungswertes von der Gesamtspannung erhält man die dynamischen Löschwerte.

In der Fig. 17 (Kurve 2) ist das Versuchsergebnis einer Charakteristikaufnahme an der Glimmröhre mit Kaliumkathode mit dieser Dreipunktschaltung wiedergegeben. Die gemessene Löschspannung liegt relativ hoch.

Bei dieser Versuchsanordnung ist noch zu beachten, daß durch das Umschalten der Anordnung Ventil-Elektrometer eine Änderung der Parallelkapazität der Glimmröhre hervorgerufen

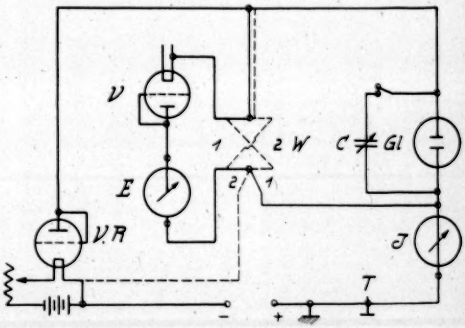


Fig. 16. Dreipunktschaltung.

wird, wodurch eine Veränderung der Versuchsbedingungen bewirkt wird, und dadurch die Spannungsmessungen gefälscht werden können. Man bemerkt die Kapazitätsänderung in einer Frequenzänderung deutlich. Diese Kapazitätsänderung ist theoretisch an sich nicht begründet, und wohl durch die Erdkapazität der Ventil-Elektrometer-Anordnung zu erklären.

c) Das Röhrenpotentiometer.

Die verwendete Schaltung ist in der Fig. 18 dargestellt. Bei dieser Versuchsanordnung ist parallel zu dem Aggregat Vorschaltröhre, Entladungsstrecke und Amperemeter eine zweite Glühkathodenröhre *P.R.* in Verbindung mit einem hochohmigen Widerstand *R* geschaltet. Der Spannungsabfall an diesem Widerstand wurde mit dem elektrostatischen Voltmeter *E* gemessen. Durch den Kompensationszweig *AB*, in welchem die Wippe *W* und die Ventilröhre *V* liegen, sind die beiden Stromzweige *I* und *II* nochmals miteinander verbunden.

Wenn die intermittierende Glimmendladung eingesetzt hatte, und am Amperemeter *I* die Stromstärke abgelesen worden ist, wird der

Schalter S geschlossen. Hat der Stromwender W die Stellung 1, so wird durch den Kompensationszweig AB über das Ventil V so lange ein Strom fließen, als das Potential in A über der Spannung in B liegt. Die Heizung der Potentiometerröhre $P.R.$ wird nun vergrößert, bis der Strommesser I wieder den gleichen Ausschlag zeigt, und das Umlegen von S keine wesentliche Änderung des Ausschlagens an I hervorruft. In diesem Moment ist der Kompensationszweig AB stromlos, und der Spannungsabfall am Widerstand R ist gleich dem Spannungsunterschied an der Glimmröhre Gl. Am Elektrometer E liest man jetzt die Maximalspannung ab, die während einer Partialentladung zwischen Anode und Kathode der Glimmstrecke besteht.

In analoger Weise läßt sich durch Umschalten der Ventilröhre V und unter Verminderung der Heizung der Potentiometerröhre $P.R.$ die Minimalspannung an der Entladungsstrecke bestimmen.

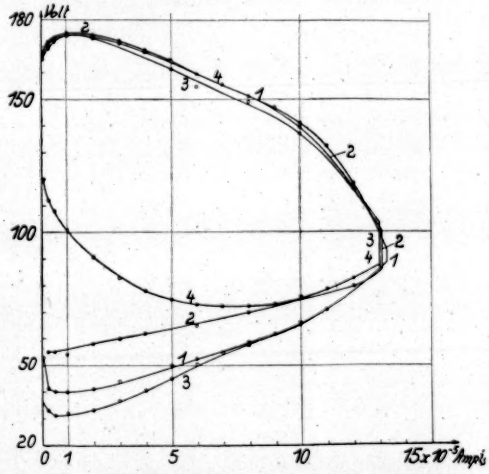


Fig. 17. Maximal- u. Minimalspannungscharakteristiken.
1. Gegenleitfähigkeit (Vakuumphotozelle).
2. Dreipunktschaltung.
3. Röhrenpotentiometer.
4. Gegenleitfähigkeit (Widerstand 10^7 Ohm).

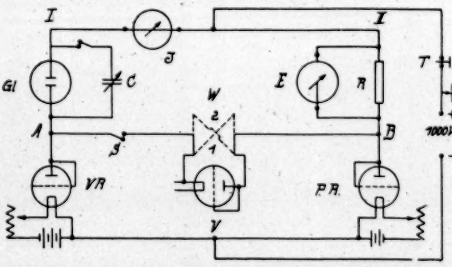


Fig. 18. Röhrenpotentiometer.

Das Nachteilige dieser Schaltung besteht darin, daß langsame Änderungen der charakteristischen Werte, wie sie sich vor jeder Ablesung während des Einlaufens ergeben, äußerlich meist überhaupt nicht festzustellen sind, da das Instrument E konstant stehen bleibt. Infolgedessen werden solche Änderungen leicht übersehen und es tritt unter Umständen dann gleichzeitig eine Veränderung der Versuchsbedingungen durch einen schwachen Querstrom, welcher über den Kompensationszweig AB fließt, auf. Durch eine Frequenzänderung der Entladung beim Umlegen des Schalters S macht sich dieser Fehler bemerkbar.

In der Fig. 17 (Kurve 3) ist wieder eine Charakteristikaufnahme an der gleichen Glimmröhre mit dem Röhrenpotentiometer aufgezeichnet. Die dynamischen Zündwerte liegen deutlich unter den Maximalspannungswerten, welche mit den anderen Versuchsanordnungen gemessen wurden, ebenso die Minimalspannungswerte.

Schließlich tritt bei jedem Umlegen des Schalters S eine nicht zu vernachlässigende vorübergehende Kapazitätsänderung auf, die bei höheren Entladungsfrequenzen häufig zu einem vorzeitigen Abreißen der Intermittenzen führt. Alle diese Nachteile liegen jedoch in der Natur fast jeder derartigen Kompensationsschaltung.

d) Die Gegenleitfähigkeit.

Diese Schaltung wurde in der vorliegenden Arbeit laufend verwendet, sie ist in der Fig. 2 dargestellt. Das Ventil V liegt in der Reihe mit dem Elektrometer E dauernd parallel zu der Glimmröhre Gl. Für die Minimalspannungsmessungen wird lediglich das Ventil V mit Hilfe der Wippe W umgeschaltet. Parallel zu dem Ventil V liegt die Gegenleitfähigkeit Ph, welche es ermöglicht, daß das Elektrometer E nach jedem Entladen über das Ventil V eine kleine über den Minimalspannungswert hinausgehende Neuaufladung erhält und sich in seinem Ladungszustand dauernd zu korrigieren vermag.

Mit der Frequenz der Intermittenzen treten am Elektrometer kleine Spannungsschwankungen auf, und da das Instrument infolge seiner Trägheit intergrierend wirkt, so wird es einen Mittelwert aus diesen Spannungsschwankungen anzeigen. Dieser Mittelwert wird um so dichter bei dem wahren Löschwert liegen, je kleiner die Spannungsschwankungen sind. Es ist daher die Ventilüberbrückung sehr hoch zu wählen, darüber hinaus kann man eine enge Parallelität des gemessenen und des wirklichen dynamischen Löschwertes dadurch erzielen, daß man einen Sättigungsstrom benutzt und die beiden Ventile von verschiedener Durchlässigkeit wählt.

Diese letztere Bedingung der verschiedenen Durchlässigkeit läßt sich auf Grund der folgenden Überlegung leicht einsehen. Für den aus den beiden Ventilen resultierenden Sättigungsstrom i_s gilt die Beziehung

$$1. \quad \ldots\ldots \quad C \cdot dV = (i_{s_1} - i_{s_2})\, dt,$$

worin i_{s_1} und i_{s_2} die Sättigungsströme, die von der Ventilröhre und der Photozelle geliefert werden, bedeuten.

Es können nun die folgenden drei Relationen gelten, die der Gleichung (1) genügen.

$$2. \quad \ldots\ldots \quad i_{s_1} = i_{s_2}, \text{ so ist } dV = 0.$$
$$3. \quad \ldots\ldots \quad i_{s_1} > i_{s_2}, \text{ so ist } dV > 0.$$
$$4. \quad \ldots\ldots \quad i_{s_1} > i_{s_2}, \text{ so ist } dV < 0.$$

Aus der Gleichung (2) geht hervor, daß wir bei Gleichheit der beiden Sättigungsströme keine Spannungsanzeige am Elektrometer haben, wohingegen die Ungleichung (4) den Fall der Maximalspannungsmessung realisiert. Es folgt somit, daß wir die Ungleichung (3) befriedigen müssen, wenn wir die dynamischen Löschspannungen messen wollen. Dabei wird die Messung um so exakter, je größer die Leitfähigkeitsdifferenz ist. Man ersieht dies deutlich aus der Fig. 17 (Kurve 4), in welcher die Löschcharakteristiken wiedergegeben sind, welche bei der gleichen Heizung des Ventils V aber bei verschiedenen Gegenleitfähigkeiten, Photozelle (Kurve 1), und selbstinduktionsfreier Widerstand von 10^7 Ohm (Kurve 4), aufgenommen sind. Die Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem tatsächlichen Minimalspannungswert wird um so besser, je höher die Gegenleitfähigkeit ist.

Als besonders günstig hat es sich erwiesen, als Gegenleitfähigkeit eine beleuchtete Vakuumphotozelle zu benutzen. Abgesehen von der einfachen Einstellung der Zelle, gewinnt man hierbei den Vorteil, daß der Gegenstrom und damit die Meßgenauigkeit von den jeweilig auftretenden Überspannungen, die in sehr weiten Grenzen zu schwanken vermögen, gänzlich unabhängig werden, da solche Photozellen schon von 10 Volt einen Sättigungsstrom geben.

Das Verhältnis der beiden Sättigungsströme zueinander betrug bei der gewählten Beleuchtung der Photozelle 1:1000. Die Beleuchtung der Photozelle wurde dabei so eingestellt, daß nach Anschließen einer bekannten Gleichspannung über die Photozelle an das Elektrometer ein momentanes Aufladen des Instrumentes erfolgte. Bestimmt man bei bekannten Gleichstrompotentialen von einigen hundert Volt mit dieser Gegenleitfähigkeit die Maximalspannung, so treten zwischen dem gemessenen und dem wirklichen Wert Differenzen von höchstens 1 Volt auf. Eine vollkommene Übereinstimmung der gemessenen und der wahren Minimalspannungswerte ist wohl grundsätzlich nicht zu erreichen, da die Entladungsfrequenz eingeht.

Der praktische Vorteil der vorliegenden Meßanordnung liegt darin, daß sie unter minimalster Beeinflussung der Entladungsvorgänge allen Schwankungen in den Meßwerten folgt und gleichzeitig Resultate von ausreichender Genauigkeit gibt.

Literaturangaben.

1) H. Geffcken, Zeitschr. f. techn. Phys. **5**, 511, 1924. Physik. Zeitschr. **26**, 241, 1925 (s. d. w. Literaturangaben).
2) Mauz und R. Seeliger, Physik. Zeitschr. **26**, 47, 1925.
3) Penning, Physik. Zeitschr. **27**, 187, 1926.
4) Haak, Ann. d. Phys. **84**, 119. 1927.
5) Dällenbach, Physik. Zeitschr. **27**, 101, 448, 1926.
6) Hittorf, Wied. Ann. **7**, 566, 1879.
7) G. Gehlhoff, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 271, 1911.
8) E. Meyer, Ann. d. Phys. **58**, 297, 1919.
9) F. Tank und K. Graf, Helvetica Physica Acta, **2**, 33, 1929.
10) R. Seeliger, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **20**, 353, 1923.
11) R. Seeliger, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **19**, 222, 1922.
12) von Baeyer u. Gehrts, Ber. d. D. Phys. Ges. **12**, 870, 1910.
13) Hughes, Proc. Cambr. Phil. Soc. **16**, 167, 1911.
14) von Baeyer u. Tool, Ber. d. D. Phys. Ges. **13**, 569, 1911.
15) K. Herrmann, Ann. d. Phys. **77**, 503, 1925.

(Eingegangen 2. April 1930.)

Über die Veränderlichkeit der Anzahl freier Metallelektronen mit der Temperatur.

Von H. Margenau[1]).

Zusammenfassung.

Mit Hilfe der Fowlerschen Formulierung der Quantenstatistik wird ein Massenwirkungsgesetz angegeben, dem die Metallatome bei ihrer Dissoziation in Ionen und freie Elektronen gehorchen. Es ergibt sich dabei eine sehr einfache Bedingung dafür, daß das Aggregat freie Elektronen enthalte. Ferner wird die Temperaturabhängigkeit der Anzahl der freien Elektronen bei verschiedenen möglichen Werten des Ionisierungspotentials und der Austrittsarbeit untersucht und gefunden, daß diese Anzahl praktisch als konstant betrachtet werden darf.

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen und thermischen Leitfähigkeiten der Metalle sind häufig Gegenstand eingehender theoretischer Untersuchungen gewesen. Nach der ursprünglichen Anregung Sommerfelds hat sich dabei die Aufmerksamkeit vorwiegend auf die Veränderlichkeit der freien Weglänge der Leitungselektronen gerichtet. Bezüglich der Anzahl dieser Elektronen wird allgemein die Annahme gemacht, daß sie (bei einwertigen Metallen) gleich der Anzahl der ionisierbaren Atome und von der Temperatur unabhängig sei. Experimentelle Befunde sprechen sehr für die Richtigkeit dieser Mutmaßung; sie entbehrt jedoch der theoretischen Begründung. Im übrigen ist schwer einzusehen, warum, falls bei tieferen Temperaturen alle Metallatome ionisiert sind, diese vollkommene Ionisation trotz des disorganisierenden Einflusses der thermischen Erregung auch bei höheren Temperaturen noch bestehen sollte. Es wird sich im folgenden zeigen, daß dies tatsächlich nicht der Fall ist, daß aber der Temperaturkoeffizient der Anzahl von freien Elektronen klein genug ist, um den üblichen Annahmen praktisch keinen Abbruch zu tun. Wir verstehen unter der Anzahl von freien Elektronen die stationäre Durchschnittszahl von Elektronen, die keinem Atomverbande angehören und daher eine besonders hohe Beweglichkeit besitzen. Damit ist nicht behauptet, daß ein individuelles Teilchen dauernd frei oder dauernd gebunden sein müsse. Bei der Behandlung des vorliegenden Problems wird man eine Methode bevorzugen, welche es gestattet, keine speziellen Annahmen über den Mechanismus der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Metallatomen bzw. Ionen zu machen. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, von der Fowlerschen Formulierung der Quantenstatistik auszugehen. Man kann leicht auf Grund der von Fowler[1]) angegebenen Formeln ein Massenwirkungsgesetz ableiten, dem die Metallatome bei ihrer Dissoziation in Ionen und freie (entartete) Elektronen gehorchen.

1) Sterling Fellow of Yale University.

1. Allgemeine Formulierungen.

Wir betrachten ein Aggregat von dreierlei Systemen, von denen die erste und zweite Art in freiem Zustande vorkommen oder sich miteinander zur dritten Art verbinden können. Die drei Arten seien fernerhin einfach durch (1), (2), (3) gekennzeichnet. Wir werden sie später mit Ionen, Elektronen und Atomen identifizieren. Ein System (3) ist also jedesmal eine Kombination von je einem System (1) und einem (2). Die Energiewerte, die ein System (1) anzunehmen imstande ist, seien E_a^1. Für die entsprechenden Werte der Systeme (2) und (3) schreiben wir E_a^2 und E_a^3. Wenn $E^1 = \sum_a a_a E_a^1$, also die Gesamtenergie aller freien Systeme (1) (a_a sind die Besetzungszahlen) und $n_1 = \sum a_a$, d. h. ihre Gesamtzahl darstellt, so gelten nach Fowler bei entsprechender Definition von n_2 und n_3 die Formeln:

$$\left.\begin{aligned} n_1 &= \lambda \frac{\hat{c}}{\hat{c}\,\lambda} \sum_r \omega_r^1 \log f_1(\lambda\, \vartheta^{E_r^1}) \\ n_2 &= \mu \frac{\hat{c}}{\hat{c}\,\mu} \sum_r \omega_r^2 \log f_2(\mu\, \vartheta^{E_r^2}) \\ n_3 &= \lambda\mu \frac{\hat{c}}{\hat{c}\,(\lambda\mu)} \sum_r \omega_r^3 \log f_3(\lambda\mu\, \vartheta^{E_r^3}) \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

$$E^1 = \vartheta \frac{\hat{c}}{\hat{c}\,\vartheta} \sum_r \omega_r^1 \log f_1(\lambda\, \vartheta^{E_r^1}) \quad (2)$$

Dabei sind λ, μ und ϑ Sattelpunktwerte von drei Selektorvariabeln, die im Integranden des Fowlerschen Ausdrucks für die Gesamtzahl von Komplexionen eines Zustandes der drei Arten von Systemen auftreten. Für die Zwecke der vorliegenden Betrachtung kann ihr Charakter jedoch elementar ermittelt werden. ω_r^σ ist das statistische Gewicht des $r$ten Zustandes in der durch σ gekennzeichneten Art von Systemen. Die Funktionen f werden von Fowler „erzeugende Funktionen" genannt und haben bei verschiedenen Arten der Abzählung verschiedene Form. Zählt man alle zu einem vorgegebenen Eigenwert des Aggregates gehörenden Eigenfunktionen (klassische Statistik), so wird

$$f(\lambda\, \vartheta^{E_r}) = e^{\lambda\, \vartheta^{E_r}}. \quad (3a)$$

1) R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. A. vol. 113, S. 432 (1926). Siehe auch Fowler, Statistical Mechanics, S. 519 u. ff., bes. S. 533.

Läßt man dagegen nur antisymmetrische Eigenfunktionen zu (Fermi-Dirac-Statistik), so ergibt sich

$$f(\lambda\,\vartheta^{E_r}) = 1 + \lambda\,\vartheta^{E_r}. \tag{3b}$$

Der untere Index von f in (1) und (2) bezieht sich auf die entsprechende Art von Systemen und deutet an, daß gemäß der für die Systeme gültigen Statistik entweder (3a) oder (3b) gewählt werden muß.

Man erkennt ohne weiteres, daß im Falle der klassischen Statistik die Größe

$$\frac{\hat{c}}{\hat{c}\,\lambda}\sum_r \omega_r \log f(\lambda\,\vartheta^{E_r}),$$

die wir F nennen wollen, in die klassische Zustandssumme übergeht. Letztere wird bekanntlich mit Hilfe von ϑ folgendermaßen geschrieben:

$$S = \sum_r \omega_r\,\vartheta^{E_r}. \tag{4}$$

Diesen Ausdruck erhält man durch Einsetzen von (3a) in F. Für den dreidimensionalen harmonischen Oszillator, dessen Zustandssumme wir später gebrauchen werden, ist bekanntlich

$$\omega_r = \frac{1}{2}(r+1)\cdot(r+2) \text{ und } E_r = r\,h\,\nu,$$

so daß

$$S = 1 + 3\,\vartheta^{h\nu} + 6\,\vartheta^{2h\nu} + \cdots = \frac{1}{(1-\vartheta^{h\nu})^3}. \tag{5}$$

Nach Gleichungen (2), (3a) und (1) wird daher, wenn die Systeme (1) derartige nichtentartete Oszillatoren sind,

$$E^1 = \lambda\,\vartheta\,\frac{\hat{c}}{\hat{c}\,\vartheta}\frac{1}{(1-\vartheta^{h\nu})^3};\quad n_1 = \frac{\lambda}{(1-\vartheta^{h\nu})^3},$$

so daß

$$\frac{E^1}{n_1} = \frac{3\,h\,\nu}{\vartheta^{-h\nu}-1}.$$

Von dieser Größe wissen wir aber, daß sie für kleine ν gleich $3\,k\,T$ werden muß. Es folgt also

$$\lim_{\nu\to 0}\frac{3\,h\,\nu}{\vartheta^{-h\nu}-1} = 3\,k\,T,$$

so daß

$$\vartheta = e^{-\frac{1}{kT}} \tag{6}$$

sein muß. Die Größen λ, μ hängen eng mit den thermodynamischen Potentialen der einzelnen Arten von Systemen zusammen. Sie sind identisch mit den „Entartungsparametern" A der Sommerfeldschen Theorie[1]). Man erkennt dies am einfachsten, indem man z. B. anstatt (1) schreibt:

$$n_{1r} = \lambda\,\frac{\hat{c}}{\hat{c}\,\lambda}\omega_r^1 \log f_1(\lambda\,\vartheta^{E_r^1}),$$

wobei jetzt n_{1r} die Anzahl von Systemen (1) mit Energie E_r^1 bedeuten soll. Dann erhält man im Falle von Nichtentartung und bei der angegebenen Bedeutung von ϑ:

$$n_{1r} = \lambda\,\omega_r^1\,e^{-\frac{E_r^1}{kT}},$$

was bei dem Vergleich mit dem Maxwellschen Gesetze zu $\lambda = A$ führt. Im entarteten Falle läßt sich Ähnliches beweisen.

2. Herleitung des Massenwirkungsgesetzes.

Um zu einem Massenwirkungsgesetz zu gelangen, kombinieren wir die Formeln (1), indem wir schreiben:

$$\frac{n_1 n_2}{n_3} = \frac{\left\{\frac{\hat{c}}{\hat{c}\,\lambda}\sum_r \omega_r^1 \log f_1(\lambda\,\vartheta^{E_r^1})\right\}\cdot\left\{\frac{\hat{c}}{\hat{c}\,\mu}\sum_r \omega_r^2 \log f_2(\mu\,\vartheta^{E_r^2})\right\}}{\frac{\hat{c}}{\hat{c}\,(\lambda\,\mu)}\sum_r \omega_r^3 \log f_3(\lambda\,\mu\,\vartheta^{E_r^3})} \tag{7}$$

Wir setzen

$$\frac{\hat{c}}{\hat{c}\,\lambda}\sum_r \log f_1(\lambda\,\vartheta^{E_r^1}) = F_1 \text{ usw.}$$

und schreiben (7) in der Form:

$$\frac{n_1 n_2}{n_3} = \frac{F_1 F_2}{F_3}. \tag{7a}$$

Um die F zu bestimmen, sind nähere Festsetzungen über die Systeme zu machen, aus denen sich das Aggregat zusammensetzt. Es seien die Systeme (1) die Gitterionen des Metalles; (2) die freien Elektronen; (3) die nicht ionisierten Atome. Von den Ionen und Atomen nehmen wir von vornherein an, daß sie nicht entartet, von den Elektronen dagegen, daß sie entartet sind. Es ist dies zweifellos ein Mangel der hier angewandten Methode, demzufolge die Resultate beim Übergang zu kleinem n_2 ihre Gültigkeit verlieren. Diese Annahme läßt sich jedoch kaum umgehen. Die Ionen idealisieren wir ferner, indem wir sie als strukturlose Massenpunkte behandeln, die nur dreidimensionaler harmonischer Oszillationen einer einzigen Frequenz (etwa der Grenzfrequenz) ν_1 fähig sind. Ihre Strukturlosigkeit ist physikalisch gleichbedeutend mit

1) A. Sommerfeld, Zeitschr. f. Phys. **47**, S. 1, (1928).

dem Umstande, daß sie innerhalb des Metalles keinerlei innere Veränderungen erfahren. Die Atome sollen, abgesehen von ihrer Anregbarkeit und Ionisierbarkeit, ähnliche Oszillationen wie die Ionen ausführen. Im übrigen setzen wir zunächst voraus, daß die Atome nur einfach ionisierbar seien. Für Ionen sowohl als auch für Atome ist die erzeugende Funktion durch (3a) gegeben und es gilt gemäß (4)

$$F_1 = S_1; \quad F_3 = S_3.$$

Die Zustandssumme S_1 für die Ionen ist bereits durch Gl. (5) angegeben. Wir erhalten so

$$F_1 = \frac{1}{(1 - \vartheta^{k\nu_1})^3}. \tag{8}$$

S_3 setzt sich aus zwei Faktoren zusammen, von denen der erste den Oszillationen entspricht und analog (8) gebaut ist, mit dem einzigen Unterschied, daß ν_1 durch ν_3 zu ersetzen ist, um eine etwaige Verschiedenheit der Frequenzen zu berücksichtigen. Der zweite Faktor S_3 trägt den inneren Veränderungen der Atome Rechnung und enthält die Energieniveaus eines gebundenen Valenzelektrons. Wir definieren X als die Ionisierungsarbeit eines Atoms innerhalb des Metallgitters, so daß $-X$ die Gesamtenergie eines Elektrons ist, das sich auf dem niedrigsten Energieniveau eines Metallatoms befindet. Die Energie Null ist dabei offenbar die eines ruhenden Elektrons im kräftefreien Raume. Es sei bemerkt, daß X seiner Definition nach der Ionisierungsarbeit des Metalldampfes analog ist aber nicht numerisch gleich zu sein braucht. Nach Überlegungen von Frenkel[1]) würde man erwarten, daß X innerhalb des festen Metalles dem Absolutwerte nach größer ist. Im allgemeinen wird im Innern des Metalles für ein „freies" Elektron eine von den Ionen herrührende negative potentielle Durchschnittsenergie existieren, die wir mit $-W_a$ bezeichnen (cf. Sommerfeld, loc. cit.). Sowohl von X als auch von W_a soll angenommen werden, daß sie bei der hier erstrebten Annäherung von der Temperatur unabhängig seien.

Bei der Aufstellung der Zustandssumme des Atoms beziehen wir uns bequemerweise auf $-W_a$ als Normalenergie. Setzen wir außerdem ε_a für die Eigenwerte des gebundenen Valenzelektrons, und zwar mit der Verabredung, daß ε_a den Überschuß der Energie des Zustandes σ über die des Grundzustandes bedeute, so stellt sich der zweite Faktor von S_3 dar durch

$$\omega_0 \vartheta^{-(X-W_a)} + \omega_1 \vartheta^{-(X-W_a)+\varepsilon_1} + \omega_2 \vartheta^{-(X-W_a)+\varepsilon_2} + \cdots$$

1) J. Frenkel, Zeitschr. f. Phys. **29**, S. 214 (1924).

Wir werden dies in der Folge schreiben:

$$\omega_0 \Omega \vartheta^{-(X-W_a)},$$

wobei

$$\Omega = 1 + \frac{\omega_1}{\omega_0}\vartheta^{\varepsilon_1} + \frac{\omega_2}{\omega_0}\vartheta^{\varepsilon_2} + \cdots \tag{9}$$

Damit erhält man

$$S_3 = \frac{\omega_0 \Omega \vartheta^{-(X-Wa)}}{(1 - \vartheta^{k\nu_3})^3} = F_3. \tag{10}$$

Beim Einsetzen der theoretischen Werte für die ω und ε (der Einfachheit halber etwa die des Wasserstoffs) stößt man auf die bekannte Schwierigkeit der Divergenz von Ω. Wie beseitigen sie durch die folgende einfache Überlegung. Es ist sicherlich unwahrscheinlich, daß ein Atom innerhalb des Metalles in angeregtem Zustande vorkommt. Man wird deshalb nur die ersten Glieder von Ω durch von Null verschiedene statistische Gewichte auszeichnen, obwohl für ein normales Atom theoretisch wie $n(n+1)$ anwachsende ω_n verlangt würden. Sind schon die ersten ε groß gegen kT, so ist es zulässig, Ω durch 1 zu ersetzen. Überhaupt verschwindet ja ϑ gemäß (6) für $T \to 0$. Im umgekehrten Falle dagegen ist ϑ^ε wenig von 1 verschieden, und die ersten Glieder von Ω vereinigen sich zu einer Konstanten. Allgemein wird Ω zwar temperaturabhängig sein, doch tritt diese Temperaturabhängigkeit sehr stark gegen die von $\vartheta^{-(X-W_a)}$ zurück.

Es bleibt jetzt noch übrig, F_2 zu ermitteln. F_2 ist offenbar durch Gl. (3b) gegeben. Indem wir die Summe über r in ein Integral über den Phasenraum verwandeln und die Größe der Zellen $d\tau$ gleich h^3 annehmen, schreiben wir

$$F_2 = \frac{\hat{c}}{h^3 \hat{c}\,\mu}\int \omega_r \log\left(1 + \mu e^{-\frac{E_r}{kT}}\right) d\tau,$$

wobei wir ϑ durch (6) ausgedrückt haben. ω_r wird hier wegen der zwei Spinmöglichkeiten des Elektrons konstant und gleich 2. Integriert man über das Volumen, benutzt bei der Darstellung des Impulsraumelementes Polarkoordinaten und setzt

$$E_r = \eta = \frac{m v^2}{2},$$

unter v die Geschwindigkeit eines Elektrons verstanden, so erhält man

$$F_2 = \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \frac{\hat{c}}{\hat{c}\,\mu}\int_0^\infty \log\left(1 + \mu e^{-\frac{\eta}{kT}}\right) \sqrt{\eta}\, d\eta.$$

Dies geht durch Substitution von $\frac{\eta}{kT} = u$ und

Ausführung der Differentiation nach μ über in

$$F_2 = \frac{4\pi V (2mkT)^{3/2}}{h^3 \mu} \int_0^\infty \frac{u^{3/2}}{\frac{1}{\mu} e^u + 1}.$$

Der Wert dieses Integrales ist von Sommerfeld[1]) angegeben. Es ergibt sich

$$F_2 = \frac{8\pi V}{3 h^3 \mu} (2 m k T \log \mu)^{3/2} = \frac{n_2}{\mu}, \quad (11)$$

letzteres wegen der Definition von F_2 und Gl. (1). Aus der zweiten Relation (11) drücken wir μ durch n_2 aus und erhalten damit endlich

$$\mu = e^{\frac{a}{kT} n_2^{2/3}}; \qquad a = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3};$$

$$F_2 = n_2 e^{\frac{-a}{kT} n_2^{2/3}}. \quad (12)$$

Hierin ist n_2 auf die Volumeneinheit bezogen, was auch bei n_1 und n_3 vorausgesetzt sein soll. Bei unserm Metall ist $n_1 = n_2 = n\mathcal{N}$ und $n_3 = \mathcal{N}(1-n)$, wenn $\mathcal{N}$ die Anzahl von Atomkernen in der Volumeneinheit und n die Zahl der freien Elektronen pro Atomkern bedeutet.

Durch Einsetzen von (8), (10) und (12) in (7a) entsteht dann

$$\frac{n}{1-n} = \left(\frac{1 - e^{\frac{-h\nu_3}{kT}}}{1 - e^{\frac{-h\nu_1}{kT}}}\right)^3 \cdot e^{\frac{-X + W_a - a\mathcal{N}^{2/3} n^{2/3}}{kT}} \cdot \frac{1}{\omega_0 \Omega}. \quad (13)$$

3. Diskussion der Formel (13).

Bei der weiteren Diskussion dieser Gleichung soll angenommen werden, daß $\omega_0 \Omega = 1$ und ferner $\nu_1 = \nu_3$. Letzteres ist bestenfalls nur angenähert richtig; gilt es nicht, so wird trotzdem bei tiefen Temperaturen der erste Faktor rechts gleich 1, während er für große T dem konstanten Werte $\left(\frac{\nu_3}{\nu_1}\right)^3$ zustrebt. Auch für mittlere Temperaturen ist er wenig von 1 verschieden und seine Temperaturabhängigkeit, die hier in der Hauptsache interessiert, gering. $a(\mathcal{N}n)^{2/3}$ ist das Gibbssche thermodynamische Potential der Elektronen und heißt bei Sommerfeld W_i. Wir schreiben daher

$$\frac{n}{1-n} = e^{\frac{-X + W_a - W_i(n)}{kT}}. \quad (13a)$$

Das Auftreten von $-W_i$ im Exponenten hat offenbar einen sehr plausiblen physikalischen Sinn. W_i ist bekanntlich der „Grenzwert" der Energie der freien Elektronen in der Fermischen Verteilungskurve. Freie Plätze für ein etwa aus dem Atom zu befreiendes Elektron gibt es nur im Gebiete der Energien, die oberhalb W_i liegen. Damit ein Elektron aus dem Atomverband losgelöst werde, muß ihm daher nicht nur die zur klassischen Abtrennung erforderliche Energie $X - W_a$, sondern auch die zur Überschreitung des Grenzwertes nötige Energie W_i erteilt werden.

Man erkennt aus (13a) sofort: Wenn n wesentlich von Null verschieden sein soll, so muß $W_a - X$ eine positive Größe sein. Dies ist aber gleichbedeutend mit dem Umstande, daß die potentielle Energie eines freien Elektrons innerhalb des Metalles kleiner ist als die Energie des im Gitter an das Atom gebundenen Valenzelektrons. Wir finden also hier das von K. F. Herzfeld[1]) angegebene Kriterium für die metallische Natur eines Atomaggregates qualitativ wieder.

Ist $X > W_a$, so verliert (13a) seine Gültigkeit, weil das Elektronengas dann nicht mehr notwendig entartet ist. $W_a - W_i$ ist die gesamte Austrittsarbeit (Richardsons Φ), die im Ausdruck für die thermische Elektronenemission auftritt.

Zur allgemeinen Orientierung sei über die Größenordnung der im Exponenten von (13) erscheinenden Parameter folgendes gesagt: kT ist für $T = 1000^0\,K$ gleich 0,08 Elektron-Volt. Von X weiß man, daß es zwischen 5 und 10 Elektron-Volt liegt, während W_a nach den Elektronenbeugungsversuchen im allgemeinen auf etwa 15 Elektron-Volt zu schätzen ist. W_i (1) endlich hat z. B. für Ag ($\mathcal{N} = 5{,}9 \cdot 10^{22}$) den Wert 5,6 Elektron-Volt.

Ist ein gewisser Wert von $W_a - X$ vorgegeben, so kann man n aus (13) bestimmen und weiter durch Einsetzen in die durch Differentiation entstehende Formel

$$\frac{\partial n}{\partial T} = -\frac{n(1-n)\dfrac{W_a - X - a' n^{2/3}}{kT^2}}{1 + \dfrac{2}{3}(1-n)\dfrac{a' n^{2/3}}{kT}}; \quad a' = a\mathcal{N}^{2/3}, \quad (14)$$

den Temperaturkoeffizienten von n ermitteln. In der Folge werden wir zwei bei Metallen mögliche Hauptfälle unterscheiden.

I. $W_a > X + W_i$ (1).

Der Exponent von (13) ist stets positiv; n wird nahezu gleich 1. Als numerisches Beispiel wählen wir den nicht unwahrscheinlichen Fall $-X + W_a - W_i(1) \approx 1$ Volt. Dann ergibt sich bei $T = 500^0\,K$ für $\frac{n}{1-n}$ etwa 10^{10}, also $1 - n \approx 10^{-10}$,

[1]) loc. cit.

[1]) K. F. Herzfeld, Phys. Rev. **29**, S. 701 (1927).

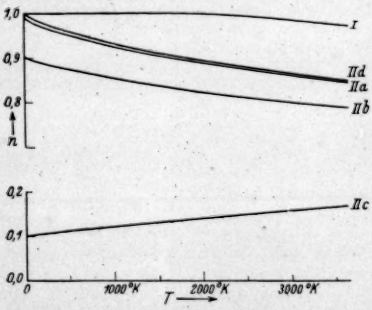
und (14) liefert

$$\left.\frac{\partial n}{\partial T}\right|_{T=500^{\circ}K} \approx 10^{-11/{}^{\circ}K}.$$

Unter diesen Bedingungen ist der Temperaturverlauf von n durch Kurve I der Figur dargestellt.

II. $0 < -X + W_a \leqslant W_i(1)$.

Hier verschwindet offenbar der Exponent von (13) für einen bestimmten Wert von W_i oder n. Der Temperaturverlauf von n ist jetzt durch Kurven II in der Figur veranschaulicht. Der Exponent



von (13) verschwindet im allgemeinen für $T = 0$, und n strebt damit einem von der Größe $W_a - X$ abhängigen Werte zu. Eine willkürliche Festsetzung von $W_a - X$ ist also gleichbedeutend mit der Fixierung von n für den absoluten Nullpunkt der Temperatur. Letzteren Wert von n werden wir mit n_0 bezeichnen. n_0 ist aus Gl. (13) nicht zu entnehmen, weil der Exponent unbestimmt wird. Daß durch n_0 ferner auch $\left.\frac{\partial n}{\partial T}\right|_{T=0}$ gegeben ist, erkennt man, wenn man in (13 a) n_0 durch $n_0 + \Delta n$ ersetzt und die linke Seite als langsam veränderlich gegenüber der rechten behandelt. Es ergibt sich dann

$$\log \frac{n_0}{1 - n_0} = -\frac{2\alpha'}{3 k n^{1/2}} \frac{\Delta n}{\Delta T},$$

so daß

$$\left.\frac{\partial n}{\partial T}\right|_{T=0} = -\frac{3 k n_0^{1/2}}{2\alpha'} \log \frac{n_0}{1 - n^0} \approx -10^{-4} n_0^{1/2} \log\left(\frac{n_0}{1 - n_0}\right). \quad (15)$$

In der Figur stellen die Kurven II a, b, c den Verlauf von n für $n_0 = 0{,}99$; 0,9 und 0,1 unter den Bedingungen dieses Falles dar. Alle Kurven nähern sich bei hohen Temperaturen asymptotisch dem Werte $n = \frac{1}{2}$. Die Tangenten im Nullpunkte von T werden steiler, je größer n_0 ist und erreichen für $n_0 = 1$ logarithmisch den Wert $-\infty$, wie man aus (15) sieht. Diesen Grenzfall zeigt Kurve II d. Der Zwischenraum zwischen II d und I ist kontinuierlich durch Kurven ausgefüllt, deren Tangenten im Nullpunkte sich dem Wert Null nähern und für welche $-X + W_a - W_i(1) > 0$. Daß n bei höheren Temperaturen stets abnimmt, falls $n_0 > \frac{1}{2}$, ist auf Grund der eingangs erwähnten Überlegung durchaus einleuchtend.

Es wäre endlich noch der Einfluß der in (13) vernachlässigten Faktoren $\frac{1}{\omega_0 \Omega}$ zu untersuchen. Diese sind von der Größenordnung 1. Setzt man $\omega_0 \Omega = 10$, so werden die Kurven im Durchschnitt etwa doppelt bis dreimal so steil wie die der Figur; ihr Charakter verändert sich nicht wesentlich im Bereich zugänglicher Temperaturen. Sie streben einem kleineren asymptotischen Werte von n für hohe Temperaturen zu.

$$\left(n_\infty = \frac{1}{\omega_0 \Omega + 1}\right).$$

Aus diesen Darlegungen geht hervor, daß $\frac{\partial n}{\partial T}$ bei einwertigen Metallen zwar einen endlichen, aber bei normalen Temperaturen sehr kleinen Wert hat. Große Werte treten nach (15) nur in einem äußerst kleinen Bereich von Temperaturen in unmittelbarer Nähe des absoluten Nullpunktes auf. Eine numerische Abschätzung lehrt, daß bei allen Anwendungen der Sommerfeldschen Elektronentheorie (insbesondere z. B. beim Peltiereffekt) n als konstant angesehen werden darf[1]). Dies ist bekanntlich nicht der Fall, wenn man die Elektronen als ein nicht entartetes Gas auffaßt. Vielmehr hat Waterman[2]) gezeigt, daß sich dann die Änderung der Leitfähigkeit durch eine Änderung von n mit T allein erklären läßt. Die geringe Veränderlichkeit von n im Falle der Entartung hat natürlich einen ähnlichen durch das Pauli-Prinzip bedingten Grund wie die geringe spezifische Wärme der Elektronen.

1) Es ist dagegen wahrscheinlich, daß die Abhängigkeit der Größe n von anderen Faktoren, z. B. starkem Druck oder plastischer Deformation, nicht ohne weiteres zu vernachlässigen ist. Vgl. z. B. H. Margenau, Phys. Rev. **33** (1929), S. 1035.

2) A. T. Waterman, Phys. Rev. 22 (1923), S. 259. — Man erhält Watermans Resultat mit Hilfe der hier angewandten Methode, wenn man F_2 gleich der Zustandssumme für klassische, frei bewegliche Partikeln setzt.

Verallgemeinerung.

Es verursacht keinerlei Schwierigkeiten, die hier ausgeführte Rechnung auf zwei- oder mehrwertige Metalle auszudehnen. Bei zweiwertigen Metallen tritt an die Stelle unseres früheren Aggregates ein solches mit vier verschiedenen Arten von Systemen. Im Anschluß an die frühere Bezeichnungsweise sei n_2 die Anzahl der freien Elektronen, n_1 aber jetzt die der doppelt ionisierten, n_3 die der einfach ionisierten und n_4 die der neutralen Atome in der Volumeneinheit. Von Ionen und Atomen nehmen wir an, daß sie nicht entartet sind. Es gelten alle Gleichungen (1); nur ist zu bemerken, daß sich E_r^3 nunmehr auf einfach ionisierte anstatt auf neutrale Atome bezieht. Dazu tritt die Relation

$$n_4 = \lambda \mu^2 \frac{\tilde{c}}{\tilde{c}\,(\lambda\mu^2)} \sum_r \omega_r^4 \log f_4\,(\lambda \mu^2 \vartheta E_r^4).$$

F_1 und F_2 sind unverändert; dagegen erscheint jetzt in F_3 anstatt X die Größe X', die die Arbeit darstellt, welche an einem im Metallgitter befindlichen, bereits einfach ionisierten Atom geleistet werden muß, um auch das zweite Elektron zu entfernen und es in den ruhenden Zustand im kräftefreien Raum zu versetzen. X soll seine alte Bedeutung beibehalten, ω ist das statistische Gewicht des Grundzustandes des einfach ionisierten Atoms. Die Wahrscheinlichkeit angeregter Zustände sei wiederum Null[1]). Behandeln wir wie vorher alle Atome und Ionen als harmonische Oszillatoren, so können wir auf Grund früherer Überlegungen schreiben:

$$F_3 = \frac{\omega}{\left(1 - e^{\frac{-h\nu_3}{kT}}\right)^3} \cdot e^{\frac{X' - W_a}{kT}}.$$

$$F_4 = \frac{\omega_0}{\left(1 - e^{\frac{-h\nu_1}{kT}}\right)^3} \cdot e^{\frac{X + X' - 2W_a}{kT}}.$$

Setzen wir wieder $\nu_1 = \nu_3 = \nu_4$, was einen abschätzbaren, für unser Resultat belanglosen Fehler verursacht, so gilt

$$\frac{n_4}{n_1 n_2^2} = \frac{F_4}{F_1 F_2^2} = \frac{\omega_0}{n_2^2} \cdot e^{\frac{X + X' - 2W_a + 2W_i}{kT}} \qquad (16)$$

$$\frac{n_3}{n_1 n_2} = \frac{F_3}{F_1 F_2} = \frac{\omega}{n_2} \cdot e^{\frac{X' - W_a + W_i}{kT}}. \qquad (17)$$

Hier hebt sich n_2 beiderseits heraus. Jetzt ist

1) Diese Annahme ist jetzt bedenklicher als vorher.

$n_2 = 2n_1 + n_3$; $n_1 + n_3 + n_4 = N$. Wir bilden

$$\frac{2 + \frac{n_3}{n_1}}{2\frac{n_4}{n_1} + \frac{n_3}{n_1}} = \frac{n_2}{2N - n_2}, \qquad (18)$$

führen wieder n_i die Zahl der freien Elektronen pro Atomkern, ein und nehmen an, daß $\omega = \omega_0 = 1$.

Durch Einsetzen von (16) und (17) in (18) folgt dann

$$\frac{n}{2-n} = \frac{2\,e^{\frac{-X' + W_a - W_i}{kT}} + 1}{2\,e^{\frac{X - W_a + W_i}{kT}} + 1}. \qquad (19)$$

Wir dürfen allgemein voraussetzen, daß $X' > X$. Es lassen sich wieder mehrere Fälle unterscheiden, die am besten getrennt diskutiert werden.

I. $W_a > X' + W_i$ (2).

Da dann sicher $W_a > X$, wird der Nenner von (19) bei normalen Temperaturen wenig von 1 verschieden. Es ergeben sich im wesentlichen alle Konsequenzen der Behandlung einwertiger Metalle, jedoch mit dem Unterschied, daß bei nicht zu hohen Temperaturen $n \approx 2$ anstatt 1 und daß es asymptotisch bei großem T dem Werte $\frac{3}{2}$ zustrebt.

II. $W_a < X$.

Jetzt kann man im Zähler von (19) die Exponentialfunktion gegen 1 und im Nenner 1 gegen die Exponentialfunktion streichen. Man sieht dann, daß die rechte Seite und damit n sehr klein wird; das Aggregat ist kein Metall.

III. $X' > W_a > X + W_i$ (1).

Es verschwinden jetzt in grober Näherung beide Exponentialfunktionen von (19) und $\frac{n}{2-n} \approx 1$, wie man erwarten muß.

Wir betrachten endlich noch zwei interessantere Übergangsfälle, die den Kurven II in der Figur entsprechen und bei denen n größerer Variationen fähig ist. Es wird sich zeigen, daß sie sich auf die früheren Verhältnisse zurückführen lassen.

IV. $X' > W_a > X$, aber $X + W_i$ (1) $> W_a$.

Es gilt jetzt

$$\frac{n}{2-n} = \frac{1}{2\,e^{\frac{X - W_a + W_i}{kT}} + 1}.$$

Dies läßt sich aber umformen in

$$\frac{n}{1-n} = e^{\frac{-X+W_a-W_i}{kT}},$$

was genau mit Gl. (13 a) übereinstimmt.

Hier stellen also, je nach der Wahl von n_0, die Kurven II wiederum die Temperaturabhängigkeit dar.

V. $W_a > X'$, aber $W_a < X' + W_i$ (2).

(19) reduziert sich auf

$$\frac{n}{2-n} = 1 + 2e^{\frac{-X'+W_a-W_i}{kT}},$$

so daß

$$\frac{n-1}{2-n} = e^{\frac{-X'+W_a-W_i}{kT}}.$$

Ersetzt man hier $n-1$ durch n', so hat auch diese Gleichung dieselbe Form wie (13 a). Das Vorhandensein einer weiteren Art von Ionen verändert also keineswegs die in der Figur dargestellte Temperaturabhängigkeit von n. Die Übertragung der Rechnung auf drei- und mehrwertige Metalle ist einfach, liefert jedoch nichts wesentlich Neues.

Numerische Überlegungen sind bei der gegenwärtigen Ungewißheit über den Wert von W_a zwecklos. Wenn die von Rosenfeld und Witmer[1]) auf Grund der Ruppschen Versuche ausgerechneten Werte ungefähr richtig sind, so ergibt sich, daß das Verhalten von n für die meisten Metalle durch Kurve I charakterisiert wird.

Die vorstehenden Betrachtungen führen zu dem Schlusse, daß die in den Anwendungen der Sommerfeldschen Metalltheorie gemachte Annahme, n sei wenig abhängig von T, praktisch gerechtfertigt ist.

Zur Kritik der hier befolgten Methode ist noch folgendes zu betonen: Wir haben die Frage nach der Anzahl der „freien" Elektronen durchaus im Sinne der chemischen Massenwirkungsprobleme behandelt, wobei wir die Fermische Statistik an die Stelle der Boltzmannschen gesetzt haben. In den chemischen Problemen wird aber der Raum, in dem die Massenteilchen zusammenstoßen, als kräftefrei und der Zustand als äußerst verdünnt angenommen. Die Bedingungen im Metallinnern sind davon so sehr wie möglich verschieden. Elektronen und Ionen befinden sich in dichtester Packung, die Elektronen unterliegen dauernd dem starken periodischen Potentialfelde des Ionengitters. Unsere Methode berücksichtigt nicht, wie Bloch[1]) und Peierls[2]) es versucht haben, den Einfluß dieses Potentialfeldes.

Unsern Betrachtungen liegen die einfachen Vorstellungen der Sommerfeldschen Theorie mit ihrer summarischen Unterscheidung von Ionen bzw. Atomen und freien, gleichförmig im isotropen Raum verteilten Leitungselektronen zugrunde. Verläßt man den Boden dieser Vorstellungen, so verlieren die Frage nach der Anzahl der freien Elektronen und unser Problem zugleich ihren Sinn.

Es ist mir ein Bedürfnis, der Yale Universität, die mir durch Verleihung eines Stipendiums den Aufenthalt in Europa ermöglichte, meinen Dank auszusprechen.

1) L. Rosenfeld u. E. E. Witmer, Zeitschr. f. Phys. **49**, S. 543, (1928).

1) F. Bloch, Zeitschr. f. Phys. **52**, S. 555, (1929).

2) R. Peierls, Ann. d. Phys. (5), **4**, S. 121, (1930).

(Eingegangen 24. März 1930.)

Über das Dipolmoment homologer Reihen.

Von P. C. Mahanti.

1. Einleitung.

Im Jahre 1925 machte P. Debye[1]) auf die Tatsache aufmerksam, daß Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol fast dasselbe Dipolmoment besitzen, wie es aus Messungen von Philip[2]) an Flüssigkeiten berechnet wurde. Ich[3]) habe die Dipolmomente einer Reihe höherer normaler und iso-Alkohole nach einer abgeänderten Nernstschen Brückenmethode gemessen. Es wurde darauf hingewiesen, daß alle gesättigten, normalen Alkohole[4]), unabhängig, ob mit kurzer oder langer Kohlenstoffkette, ob offen oder geschlossen, fast dasselbe Dipolmoment haben, was anzeigt, daß das Moment hauptsächlich durch die *OH*-Gruppe in den Molekülen hervorgerufen wird. Neuerdings wurde von Miles[5]) die Überlagerungsmethode zur Bestimmung der Dipolmomente von Methyl-, Äthyl-, *n*-Propyl- und *n*-Butylalkohol im Dampfzustand benutzt. Seine Re-

1) P. Debye, Handbuch der Radiologie, **6**, 633, 1925.

2) Philip, Zeitschr. f. phys. Chem., **24**, 18, 1897.

3) Mahanti, Das Gupta, Ind. Journ. Phys. **3**, 467, 1929. — Journ. Ind. Chem. Soc., **6**, 743, 1929.

4) P. N. Ghosh, Nature **123**, 413, 1929.

5) J. B. Miles, Phys. Rev. **34**, 964, 1929.

sultate sind ähnlich und stehen innerhalb der Fehlergrenzen in guter Übereinstimmung mit den Werten, die ich an Flüssigkeiten gefunden habe.

Bei Betrachtung der Ergebnisse früherer Forscher findet man, daß im Falle von homologen Reihen, die dieselben polaren Gruppen enthalten, die Dipolmomente untereinander gleich sind. Daher sind im Falle der Ester die Dipolmomente von Methyl- und Äthylazetat[1]) von derselben Größenordnung, während die von Methyl- und Äthylbenzoat[2]) dieselben sind, wie auch die von Methyl- und Äthylcyanid[3]). Ebenso haben Nitroderivate, z. B. Nitromethan, Nitroäthan, Nitrobenzol[4]), α-Nitronaphthalin[5]) und o-Nitrotoluol[6]) fast dasselbe Dipolmoment. Es wurde auch beobachtet, daß die Größe des Dipolmomentes verschieden ist für die verschiedenen homologen Reihen und bestimmt ist durch die Besonderheit der Atome, die in oder nahe der polaren Gruppe liegen, unabhängig von der Länge der Kohlenstoffkette in dem restlichen Kohlenwasserstoffmolekül.

Es ist daher von Interesse, zu untersuchen, ob das Dipolmoment konstant bleibt, wenn eine nichtpolare Gruppe an Stelle eines H-Atoms in das homologe Kohlenwasserstoffmolekül substituiert wird. Daher ist

$$C_nH_{2n+1}\boxed{OH+H}X = C_nH_{2n+1}X + H_2O.$$

Abgesehen von den letzten Arbeiten von Miles wurde bei der bis jetzt in dieser Richtung angestellten Forschung die Nernstsche Brückenmethode verwendet. Alle Messungen wurden an Flüssigkeiten vorgenommen. Die Dipolmomente wurden daher aus den Messungen ihrer Dielektrizitätskonstante in nichtpolaren Lösungen und aus ihrem Brechungsindex berechnet, der auf unendlich lange Wellenlängen extrapoliert werden sollte, ganz in Übereinstimmung mit der Theorie; aber eine solche Extrapolation wurde in keinem Falle ausgeführt und der Brechungsindex für gewöhnliche Wellenlängen bei der Berechnung angewandt. Außerdem wurden sie in allen Fällen als nichtassoziierte Flüssigkeitsgemische angenommen, und der Wert der Dielektrizitätskonstante für das polare Molekül wurde durch Extrapolieren des Wertes der Dielektrizitätskonstante des Gemisches auf die Konzentration Null gefunden. Die Entwicklung in den Experimenten hat es jedoch ermöglicht, die Dipolmomente von Molekülen in dampfförmigem Zustande aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante nach der Debyeschen Theorie zu messen und so die oben beschriebene Annahme zu umgehen. Daher wurde eine Überlagerungsmethode entwickelt, um die Dipolmomente der Moleküle im Dampfzustand zu bestimmen.

1) Krchma und Williams, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 2414, 1927.
2) Kerr, Journ. Chem. Soc. **129**, 2796, 1926.
3) Pohrt, Ann. d. Phys. **42**, 569, 1913.
4) Debye, Handbuch d. Radiologie **6**, 597, 1925.
5) K. Höjendahl, Doct. Dissertat. Kopenhagen, 1928.
6) Williams und Schwingel, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 362, 1928.

Theoretisches.

Es mag hier gleich zu Anfang darauf hingewiesen werden, daß die weiter unten stehende Gleichung (1), die von Debye unter Annahme fester Dipole, unterworfen der klassischen Verteilung von Maxwell-Boltzmann, abgeleitet wurde, durch R. de L. Kronig[1]), Mensing und Pauli[2]) und Van Vleck[3]) vom Standpunkte der neuen Quantenmechanik bestätigt wurde, während Manneback[4]) dasselbe Resultat auf Grund der Schrödingerschen Wellenmechanik ableiten konnte. Es kann daher gesagt werden, daß die Debyesche Gleichung in bester Übereinstimmung mit den neuen Auffassungen steht; sie soll daher die Grundlage der hier vorgebrachten Messungen bilden.

Es wurde durch Debye[5]) gezeigt, daß Moleküle, die feste Dipolmomente haben, eine Polarisation zeigen, die sowohl durch Deformation der Elektronenhülle im Sinne von Clausius und Mosotti erzeugt wird, als auch durch Orientierung der Dipole, die umso größer wird, je kleiner die durch den Temperatureffekt hervorgerufene Störung ist. Nach seiner Ansicht ist daher die Molekularpolarisation P gegeben durch

$$P = \frac{4\pi}{3} N\left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT}\right), \qquad (1)$$

wo N die Avogadrosche Zahl, k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur und μ das Dipolmoment bedeutet. Der Faktor α_0 stellt den Deformierungsanteil dar und der Faktor $\frac{\mu^2}{3kT}$ den Orientierungsanteil.

Wenn man die Clausius- und Mosottischen Annahmen über das innere Feld gelten läßt, so kann man den Wert für P aus Messungen der Dielektrizitätskonstante ε und der Dichte ϱ des Dampfes bei jeder Temperatur berechnen durch die Formel

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\varrho}. \qquad (2)$$

1) R. de L. Kronig, Proc. Nat. Acad. Sci. **12**, 488 u. 608, 1926.
2) Mensing und Pauli, Phys. Zeitschr. **27**, 509, 1926.
3) Van Vleck, Phys. Rev. **30**, 31, 1927.
4) C. Manneback, Phys. Zeitschr. **27**, 563, 1926.
5) P. Debye, Polare Molekeln, 1929.

Im Falle von Dämpfen kann man jedoch die gegenseitige Einwirkung vernachlässigen, so daß wir in der Lage sind, die Molekularpolarisation P durch die Beziehung zu geben:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{3} \cdot \frac{M}{\varrho}. \tag{3}$$

Werden ferner die idealen Gasgesetze angewandt, wonach

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{p_0 T}{p T_0} \cdot \frac{1}{\varrho_0},$$

so wird

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{3} \cdot \frac{M}{\varrho_0} \cdot \frac{p_0 T}{p T_0}. \tag{4}$$

Substituiert man jetzt diesen Wert für P in der Gleichung (1), so erhalten wir

$$\frac{\varepsilon - 1}{3} \cdot \frac{M}{\varrho_0} \cdot \frac{p_0 T}{p T_0} = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

oder

$$\frac{(\varepsilon - 1)}{3} \cdot \frac{p_0 T}{p T_0} = \frac{4\pi}{3} N \cdot \frac{\varrho_0}{M} \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right) = A + \frac{B}{T} \tag{5}$$

worin

$$A = \frac{4\pi N}{M} \cdot \varrho_0 \cdot \alpha_0$$

$$B = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{N}{k} \cdot \frac{\varrho_0}{M} \cdot \mu^2.$$

Setzt man

$$y' = (\varepsilon - 1) \frac{p_0 T}{p T_0},$$

so erhalten wir

$$y' = A + \frac{B}{T}$$

oder
$$y' T = AT + B \tag{6}$$

oder
$$y = AT + B$$

(wenn $y' T = y$).

Nimmt man daher die Achsen eines Koordinatensystems als y und T an, und setzt man die Werte für verschiedene Temperaturen ein, so erhalten wir eine gerade Linie, und der Schnittpunkt dieser Linie mit der y-Achse gibt den Wert für B, womit man μ ausrechnen kann mittels der Beziehung

$$B = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{N}{k} \cdot \frac{\varrho_0}{M} \cdot \mu^2$$

oder

$$\mu^2 = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{k}{N} \cdot \frac{M}{\varrho_0} \cdot B = 1{,}208 \times 10^{-36} B \tag{7}$$

da

$$\frac{M}{\varrho_0} = 22{,}4 \times 10^3 \text{ c. c.};$$

$k = 1{,}37 \times 10^{-16}$ und $N = 6{,}06 \times 10^{23}$.

Gleichung (7) zeigt, daß μ von der Größenordnung 10^{-18} e. s. E. wird, was ja auch erwartet werden konnte aus der Überlegung, daß das Dipolmoment das Produkt aus Entfernung der beiden entgegengesetzten Ladungen (ungefähre Moleküldimension 10^{-8} cm) und der Ladungsmenge (ca. $4{,}774 \cdot 10^{-10}$ e. s. E.) ist.

Die Neigung der geraden Linie gibt den Wert für A an, woraus man α_0 und folglich auch $\varepsilon_0 - 1$ ausrechnen kann. Hierbei ist ε_0 der Wert der Dielektrizitätskonstante bei normalen Druck- und Temperaturverhältnissen. Daher ist

$$\alpha_0 = 2{,}94 \times 10^{-21} (\varepsilon_0 - 1).$$

Es wird

$$\alpha_0 = A \cdot \frac{M}{\varrho_0} \cdot \frac{1}{4\pi N}$$
$$= A \times 2{,}94 \times 10^{-21}$$
$$\varepsilon_0 - 1 = A. \tag{8}$$

Experimentelle Anordnung.

Das Prinzip der Überlagerungsmethode, die von Pungs und Preuner[1]) entwickelt wurde, um sehr kleine Kapazitäten zu messen und durch Weigt[2]), Zahn[3]) und andere verbessert wurde, um die Temperatureffekte der Dielektrizitätskonstante von Gasen und Dämpfen zu messen, wurde hier angewandt.

Die Anlage besteht aus drei Schwingungssystemen. Zwei von diesen sind Hochfrequenz-Röhrengeneratoren, die lose miteinander gekoppelt sind. Das dritte ist ebenfalls ein Röhrengenerator, wird jedoch zur Aufrechterhaltung einer Stimmgabelschwingung von 1024 Hertz nach der Eckardtschen Methode[4]) benutzt.

1. Meßkreis.

In Fig. 1 wird ein Diagramm des Meßkreises gegeben. Die zwei Generatorkreise I und II sind elektromagnetisch mit einem Detektorverstärker gekoppelt, der eine Verstärkerröhre und eine Telefunken-Arkolette enthält. Die Generatorröhren sind Telefunken R.E. 144 mit 100 Volt Anodenspannung und ungefähr 4 Volt Fadenspannung. Die Verstärkerröhre ist eine Telefunken R.E. 073 d-Röhre mit 15 Volt Anodenspannung und ungefähr 3 Volt Fadenspannung. Durch die besondere Charakteristik der benutzten Röhren ist eine Gittervorspannung nicht nötig, wodurch eine mögliche Fehlerquelle fortfällt. Die Charakteristik ist bei den vorliegenden Be-

1) Pungs und Preuner, Phys. Zeitschr. **20**, 543, 1919.
2) H. Weigt, Phys. Zeitschr. **22**, 643, 1921.
3) C. T. Zahn, Phys. Rev. **24**, 400, 1924.
4) Eckardt, J. O. S. A. and R. S. I. **6**, 949, 1922.

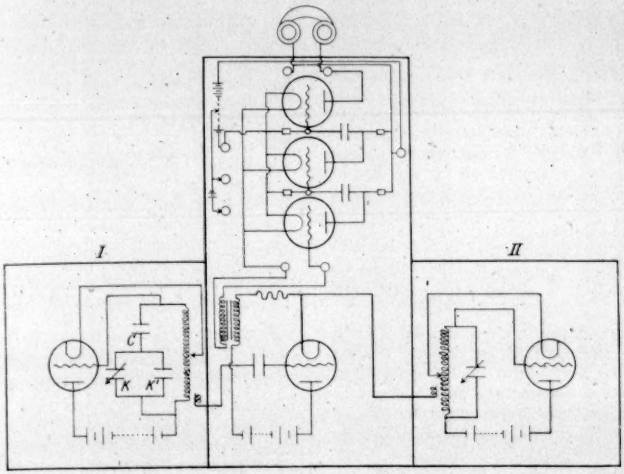


Fig. 1.

dingungen sehr gerade. Die im Stimmgabelkreis benutzte Röhre ist eine Philips B 403, die während der Untersuchungen, die ungefähr ein Jahr dauerten, sehr befriedigend arbeitete.

Die verschiedenen Teile des Meßkreises wurden vorsichtig gegen Streukapazität geschützt, indem der ganze Apparat in Zinkblechkasten eingebaut und gut geerdet wurde. Die zwei Erregerkreise und der Detektorverstärker waren gesondert eingeschlossen. Alle Verbindungen bestanden entweder aus starken Kupferstäben oder aus Glazitdrähten. Durch Anbringen von $CaCl_2$-Gefäßen im Inneren der Kasten wurde für ständiges Trockensein der Spulen, der Isolation und der Widerstände gesorgt. Alle variablen Kondensatoren konnten von außen mit Hilfe von isolierten Stäben betätigt werden.

Die Frequenz des Generatorkreises I ist von der Größenordnung $1{,}5 \cdot 10^6$. Diese Frequenz wurde nach verschiedenen Versuchen mit anderen Frequenzen gewählt. Bekanntlich wird die ganze Anordnung umso empfindlicher, je höher die Frequenz ist. Aber bei sehr hohen Frequenzen werden die Schwingungen leicht beeinflußt durch ganz kleine Änderungen in der Mischung. Daher wurde diese spezielle Frequenz so gewählt, daß sie einerseits noch nicht zu sehr von solchen kleinen Änderungen abhängt, andererseits aber empfindlich genug für die zu messenden kleinen Effekte ist. Während der Messungen wird der Kreis 1 konstant gehalten, während Kreis II auf eine Frequenz eingestellt wird, die um etwa 1000 von der des Kreises I differiert. Die Wahl dieser Frequenzdifferenz ist ebenfalls auf Grund einer Reihe Versuche erfolgt. Bekanntlich ist die Änderung des Schwingungstones mit der Kapazität kleiner bei kleineren Frequenzen und nur, wenn der Schwingungston eine hohe Frequenz hat, ist Proportionalität vorhanden. Bei ungefähr 1000 sind diese Verhältnisse erreicht. Es wurde daher eine Stimmgabel von 1024 Hertz gewählt, um mit ihr den Schwingungston zu vergleichen.

Das System der Kondensatoren im Kreis I besteht aus drei Kondensatoren (K, K' und C), wie in Fig. 1 gezeigt wird. K' ist ein Dubilier-Glimmerkondensator, Type 620. Der Kondensator K ist ein Präzisionskondensator nach dem Bureau of Standards, ein variabler Luftkondensator, hergestellt bei Leeds und Northrup. Ein Eichschein gibt die der Skala entsprechende Kapazität an. Eine Feineinstellungsschraube erlaubt Ablesungen von Kapazitäten bis auf 0,05 $\mu\mu$ F, und die Werte sind genau auf $\pm$ 1 $\mu\mu$F. Die maximale Kapazität dieses Kondensators ist 1134 $\mu\mu$ F. Die Kapazität $(K + K')$ ist in Serie geschaltet mit dem Meßkondensator. Benutzt man die Methode der konstanten Schwebungen, so bleibt die Totalkapazität ständig konstant, und auf diese Weise ist jeder Fehler, der durch Frequenzänderung der Kapazität entstehen könnte, vermieden. Um mögliche Änderungen im Schwingungskreis mit der Zeit zu kompensieren, kann die Streukapazität und damit die Frequenz des Kreises II von außen geändert werden, und zwar mittels einer kleinen Messingschraube, die

durch einen Hartgummistab von außen gedreht und dadurch dem Schwingungskreis angenähert oder entfernt werden kann.

2. Der Meßkondensator.

Da Messing und Kupfer durch die organischen Substanzen, die hier benutzt wurden, angegriffen werden, verwendete ich für den Kondensator reines Nickel. Aus Bequemlichkeitsgründen in der Handhabung wurde schließlich ein Parallelplattensystem gewählt. Fig. 2 zeigt die Anordnung des Kondensators.

Das äußere Plattensystem: Es besteht aus 18 kreisförmigen Scheiben von 39 mm Durchmesser und 0,5 mm Dicke und hat drei Löcher von 3 mm Durchmesser, die sich in der Nähe des Randes je 120° voneinander entfernt befinden. Drei Stangen aus reinem Nickel gehen durch diese Löcher. Distanzringe aus dem gleichen Material halten die Platten, abgesehen von den

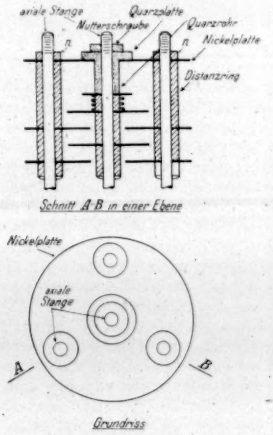


Fig. 2.

zwei äußersten, genau auf eine Entfernung von 2,5 mm. Das Ganze wird festgehalten durch passende Schrauben. Ferner ist in der Mitte ein weiteres Loch von 5 mm Durchmesser zur besseren Anordnung der inneren Platten.

Das innere Plattensystem: Es besteht aus siebzehn kreisförmigen Scheiben von 17 mm Durchmesser. Alle Scheiben sind parallel und durch geeignete Distanzstücke auf 2,5 mm Abstand gehalten.

Isolation: An jedem Ende der Stange, welche die Achse des inneren Plattensystemes bildet, ist ein Quarzrohr angebracht, das diese Achse von den äußeren Platten des anderen Systemes isoliert. Eine Scheibe aus gegossenem Quarz mit einem Loch in der Mitte liegt auf der Stange und hält die Platte in Lage. Eine Mutterschraube hält beide Plattensysteme gegenseitig in starrer Lage. Eine kleine Feder ist zwischen dem Quarzrohr und der ersten Platte des inneren Systemes angebracht, um die Spannung beim Erhitzen auszugleichen.

Der so gebaute Kondensator ist in ein Glasrohr eingeschmolzen, das oben einen Hahn hat und mit der Pumpe und dem Meßsystem verbunden ist. Zwei Platindrähte sind oben in das Glasrohr eingeschmolzen und dann mit dem Schwingungskreis I verbunden, wie es Fig. 1 zeigt.

Ausführung der Messungen.

Die genaue Bestimmung der Dielektrizitätskonstante hängt sowohl von einer sorgfältigen Eichung der Kondensatoren im Generatorkreis I, als auch von einer stetigen und genauen Messung der Temperatur sowie von einer richtigen Abschätzung des Dampfdruckes zur Zeit der Beobachtung ab.

1. Eichung des Kondensators.

Die Eichung der Kondensatoren wurde bezüglich des Standardkondensators mit Hilfe einer Substitutionsmethode ausgeführt. Für den festen Kondensator K' im Kreise I wurde eine Reihe von Dubilier Glimmerkondensatoren, Typ 620, sorgfältig geeicht, wobei der größte einen Wert von ungefähr 5000 $\mu\mu$ F und der kleinste einen solchen von unge ähr 1000 $\mu\mu$ F hatte. Dieser Letztere wurde zuerst in Einheiten des Standardkondensators geeicht. Zu diesem Zwecke wurde dem Kondensator eine bestimmte Stellung gegeben und die beiden Kreise zum Schwingen gebracht. Die Schwingungsfrequenz der zwei Kreise wird der Frequenz der Stimmgabel, angenähert durch den dritten Generatorkreis, gleich gemacht, indem man verändert bis keine akustischen Schwingungen mehr hörbar sind. Dann wird der 1000 $\mu\mu$ F-Kondensator dem Standardkondensator mit Hilfe eines Quecksilberschalters parallel geschaltet. Dies kann durch eine besondere Vorrichtung von außen her erfolgen. Das Einführen des 1000 $\mu\mu$ F-Kondensators zerstört die Schwebungslosigkeit, und der Standardkondensator wird so lange geändert, bis sie wieder erreicht ist. Die Änderung in der Ablesung des Standardkondensators gibt den geeichten Wert des 1000 $\mu\mu$ F-Kondensators an. Dieses Vorgehen geschieht innerhalb 3 bis 4 Minuten, während dieser Zeit bleiben die Verhältnisse in den Kreisen konstant. Die Eichung wurde mehrere Male während der Untersuchung vor-

genommen, um die Werte zu kontrollieren. Die übrigen Kondensatoren wurden in ähnlicher Art geeicht. Der Grund für die Eichung einer Serie von Kondensatoren ist der, daß mit Hilfe des 1134 $\mu\mu$ F-Standardkondensators ein Kondensator von großer Kapazität, wie er gewöhnlich als fester Kondensator während der Untersuchung der verschiedenen Dämpfe gebraucht wird, nicht direkt durch Substitution geeicht werden kann. Die Eichung des Meßkondensators benötigt ein ähnliches Vorgehen. Die Gesamtkapazität des Kondensators, auf diese Weise bestimmt, wurde zu 125,88 $\mu\mu$ F gefunden. Die Kapazität der Zuführungen wurde so bestimmt, daß eine Zuführung der gleichen Länge und der gleichen Anordnung extra hergestellt und gemessen wurde. Die Zuführungskapazität war dann 5,85 $\mu\mu$ F. Die Kapazität des Teiles, der durch die Quarzröhre und Scheiben ausgefüllt wird, wurde angenähert zu 0,15 $\mu\mu$ F berechnet. Die gesamte Kapazität, welche bei der Einführung des Gases in den Meßkondensator nicht geändert wird, wird daher 6 $\mu\mu$ F. Um die veränderliche Kapazität zu erhalten, d. h. die effektive Kapazität C_0 des Meßkondensators, muß dieser Betrag von der Gesamtkapazität abgezogen werden. Der effektive Wert des Meßkondensators ist daher $C_0 =$ 119,88 $\mu\mu$ F.

2. Temperaturmessungen.

Um einen Streukapazitätseffekt, hervorgerufen durch die Anwesenheit von Leitern in der Nähe des Meßkondensators, zu vermeiden, wurde die Methode der Temperaturmessungen durch Umwickeln eines Platindrahtes um den Kondensator nicht angewandt. Ein Kupfer-Konstantan-Thermo-Element, in Verbindung mit einem spannungsempfindlichen Galvanometer, einem Potentiometer und einem Weston Normal-Kadiumelement, wurden verwandt. Der Potentialfall pro Zentimeter des Potentiometerdrahtes ist so gewählt, daß eine Temperaturänderung von 0,1° C leicht nachgewiesen werden kann. Das Thermoelement wurde zuerst geeicht; die erhaltenen Werte stimmten sehr gut überein mit denen von L. H. Adams[1]). Daher wurde bei der Temperaturmessung nur die thermo-elektromagnetische Kraft in Mikrovolt genau gemessen und die dazu gehörigen Temperaturen aus Adams' Tabelle entnommen. Es möge jedoch bemerkt werden, daß die Konstanz der Temperatur wichtiger ist als die Kenntnis ihres absoluten Wertes. Zu diesem Zweck wurde ein elektrisch geheiztes Ölbad großer Kapazität gewählt, und eine Temperaturkontrolle ergab befriedigende Resultate. Um eine sichere Temperaturkonstanz zu haben, wurde das Bad mit einem bestimmten Strom während mindestens 20 Stunden vor der Beobachtung geheizt und mit Hilfe eines kleinen Motors ständig gerührt. Erst wenn die Temperatur als konstant befunden wird, kann die Beobachtung begonnen werden. So konnten nur die Messungen an einer einzigen Temperatur an einem Tage ausgeführt werden.

1) L. H. Adams, Amer. Inst. Min. and Mot. Eng. (Pyrometry), 165, 1920.

3. Druckmessung.

Der Druck des Gases im Meßkondensator während der Beobachtungszeit kann mit Hilfe eines Kathetometers auf 0,5 mm an einem Quecksilbermanometer abgelesen werden. Wo die geringste Möglichkeit vorlag, daß der organische Dampf das Quecksilber angreifen könnte, wurden besondere Anordnungen getroffen.

4. Beobachtungsmethode.

War die Temperatur des Bades konstant, so wurden die Schwingkreise eingeschaltet und ungefähr eine halbe Stunde schwingen gelassen, bevor mit der Beobachtung begonnen wurde, um sicher zu sein, daß die Schwingbedingung konstant war. Darauf wurde der Kondensator auf 0,001 mm Druck evakuiert. Das Bad wird dann abgestellt, das Thermoelement herausgenommen, die Schwebungsfrequenz der beiden Generatoren auf Schwebungslosigkeit gegenüber der Stimmgabel eingestellt, wobei der Standardkondensator eine feste Stellung einnimmt. Dann wird das Gas in den Meßkondensator eingeführt und der Standard-Kondensator verstellt bis Schwebungslosigkeit im Telephon eintritt. Der Druck des Dampfes im Meßkondensator wird durch Ablesen der Quecksilberhöhe im Manometer kurz vor und kurz nach Einführung des Gases bestimmt. Der Kondensator wird wieder evakuiert und das Bad angedreht, um es für die nächste Beobachtung bereit zu machen. Jede Beobachtung kann in ungefähr 3 Minuten ausgeführt werden, während welchen der Kreis vollkommen konstant bleibt. Bei jeder Temperatur wurden im allgemeinen fünf bis zehn Beobachtungen gemacht.

Die Ablesungen wurden während der ruhigen Nachtstunden ausgeführt, während deren keine Quelle für äußere Störungen im Hause vorhanden ist. Die geringste Veränderung der Schwebungslosigkeit im Telephon konnte leicht bemerkt werden.

Bei Verbindungen mit hohem Siedepunkt und geringem Dampfdruck wurden einige Teile des Glasrohres elektrisch geheizt, um Kondensation an den Wänden zu vermeiden. Vor Beginn mit einem neuen Dampf wurde das Verhalten des Apparates und die Zuverlässigkeit der Eichung nachgeprüft, indem die Dielektrizitätskonstante

Experimentelle Ergebnisse.

Die benutzten Chemikalien wurden von Kahlbaum bezogen. Sie waren von besonders reiner Qualität.

Tabelle I.

Verbindung	Temperatur	$(\varepsilon-1)\frac{\rho_0 T}{\rho T_0}$	V
Methylchlorid (CH_3Cl)	126,0	,01301	3,85
	325,0	,01200	3,90
	352,5	,01120	3,95
	375,0	,01064	3,99
	403,5	,01001	4,04
Methylbromid (CH_3Br)	301,0	,01086	3,27
	323,5	,01023	3,31
	358,0	,00944	3,38
	377,0	,00907	3,42
	417,0	,00840	3,50
Methyljodid (CH_3I)	304,0	,00967	2,94
	328,0	,00914	3,00
	355,0	,00865	3,07
	395,0	,00802	3,17
	417,0	,00772	3,22
Äthylchlorid (C_2H_5Cl)	304,0	,01355	4,12
	335,0	,01254	4,20
	367,2	,01169	4,29
	395,9	,01104	4,37
	420,5	,01054	4,43
Äthylbromid (C_2H_5Br)	301,0	,01162	3,50
	332,5	,01080	3,59
	358,0	,01022	3,66
	393,0	,00957	3,76
	418,5	,00915	3,83
Äthyljodid (C_2H_5I)	306,0	,01049	3,21
	325,5	,01008	3,28
	350,0	,00960	3,36
	374,0	,00920	3,44
	403,5	,00877	3,54
n-Propylchlorid (C_3H_7Cl)	304,0	,01428	4,34
	310,0	,01406	4,36
	337,4	,01316	4,44
	378,2	,01206	4,56
	402,0	,01152	4,63
n-Propylbromid (C_3H_7Br)	302,0	,01195	3,61
	327,0	,01128	3,69
	352,0	,01071	3,77
	384,5	,01007	3,87
	416,0	,00954	3,94
n-Propyljodid (C_3H_7I)	305,5	,01076	3,29
	323,0	,01037	3,35
	350,5	,00984	3,45
	379,0	,00937	3,55
	404,0	,00901	3,64
Allylchlorid (C_3H_5Cl)	304,0	,01405	4,27
	343,4	,01278	4,39
	384,0	,01174	4,51
	393,0	,01155	4,54
	420,0	,01100	4,62

Tabelle II.

Verbindung	A	B	$\mu \times 10^{18}$
CH_3Cl	,001790	3,32	2,002
CH_3Br	,002000	2,64	1,786
CH_3I	,002488	2,18	1,623
C_2H_5Cl	,002596	3,30	1,997
C_2H_5Br	,002814	2,65	1,789
C_2H_5I	,003349	2,18	1,623
$n-C_3H_7Cl$	,003005	3,40	2,028
$n-C_3H_7Br$	,003163	2,65	1,789
$n-C_3H_7I$	,003605	2,19	1,627
C_3H_5Cl	,003093	3,33	2,006

Tabelle III.

Ein Vergleich der beiden Werte für $\varepsilon_0 - 1$ und $n^2 - 1$. Den Wert für n, den Mascart zu $\lambda = 0{,}5890\ \mu$ angibt, wurde den Physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein II, 5. Auflage, S. 961, 1923, entnommen.

Verbindung	n	$n^2 - 1$	$\varepsilon_0 - 1$
CH_3Cl	1,000870	,001741	,001790
CH_3Br	1,000964	,001929	,002000
CH_3I	1,001273	,002549	,002488
C_2H_5Cl	1,001179	,002359	,002596
C_2H_5Br	1,001223	,002447	,002814
C_2H_5I	1,001608	,003219	,003349
$n-C_3H_7I$	1,001782	,003567	,003605
C_3H_5Cl	1,001444	,002890	,003093

Tabelle IV.

Ein Vergleich der Werte der Dipolmomente mit den Daten früherer Forscher.

Verbindung	Autor	Sänger[1] (Gas T)	Sircar[2] (Gas T)	Smyth[3] (H)
CH_3Cl	2,00	1,97	—	—
CH_3Br	1,79	—	—	—
CH_3I	1,62	—	—	—
C_2H_5Cl	2,00	—	1,98	—
C_2H_5Br	1,79	—	—	1,86
C_2H_5I	1,62	—	—	—
$n-C_3H_7Cl$	2,03	—	—	—
$n-C_3H_7Br$	1,79	—	—	—
$n-C_3H_7I$	1,63	—	—	—
C_3H_5Cl	2,01	—	—	—

Gas T bedeutet, daß dieser Wert aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante im gasförmigen Zustand berechnet wurde;

H bedeutet, daß dieser Wert aus den Daten der binären Gemische, wobei Hexan als Lösungsmittel benutzt wurde, bestimmt wurde.

1) R. Sänger, Physik. Zeitschr. **27**, 556, 1926.
2) S. C. Sircar, Ind. Jour. Phys. **3**, 197, 1928.
3) Smyth and Morgan, Jour. Amer. Chem. Soc. **50**, 1547, 1928.

Tabelle V.

	Chlorid	Bromid	Jodid
Methyl	2,00	1,79	1,62
Äthyl	2,00	1,79	1,62
n-Propyl	2,03	1,79	1,63
Allyl	2,01	—	—

von trockener CO_2-freier Luft bestimmt wurde: Das Mittel einer Reihe solcher Beobachtungen für die Dielektrizitätskonstante von Luft[1] unter gewöhnlichen Druck- und Temperaturbedingungen zu $1{,}000579 \pm 4$, wobei die Differenzen zwischen den einzelnen Beobachtungen sehr klein sind.

Schließlich wurde der Wert von $\varepsilon - 1$ bei jeder Temperatur und jedem Gasdruck folgendermaßen berechnet: Zahn[2]) hat gezeigt, daß beim Einführen des Gases die Änderung ΔC der Kapazität C_0 des Meßkondensators kompensiert durch eine Kapazitätsänderung ΔK des Standardkondensators; so ist der Differentialquotient $\frac{dK}{dC}$ eine lineare Funktion von K. Ein mittlerer Wert von $\frac{dk}{dC}$ kann für endliche Werte von ΔC und ΔK benutzt werden. Dann ist

$$\Delta C = -\left\{\frac{C}{k + \frac{1}{2}\Delta k + k'}\right\}^2 \Delta k \qquad (9)$$

und

$$\varepsilon - 1 = \frac{\Delta C}{C_0} = \frac{C^2}{C_0} \cdot \frac{\Delta k}{\left\{k + \frac{1}{2}\Delta k + k'\right\}^2} = 132{,}6 \cdot \frac{\Delta k}{\left\{k + \frac{1}{2}\Delta k + k'\right\}^2}. \qquad (10)$$

Diskussion.

Alle gesättigten Kohlenwasserstoffe sind symmetrisch gebaut und können daher kein Dipolmoment haben. Sänger bestätigte dies für Methan, wovon die offenen aliphatischen Ketten abgeleitet werden. Smyth und Zahn[3]) haben auch gezeigt, daß Äthan, das nächsthöhere Homolog in der aliphatischen Reihe, ein Dipolmoment Null hat. Selbst die höheren Homologen, wie Hexan, *n*-Heptan und *n*-Oktan wurden ohne Dipolmoment gefunden. Andererseits fanden Williams[4]) und andere, daß Benzol, von dem die aromatischen Verbindungen abgeleitet werden, innerhalb der Fehlergrenze nichtpolar ist. Dennison[1]) berechnete das Schwingungsmodell des CH_4-Moleküls unter der Annahme einer symmetrischen Struktur; die Übereinstimmung zwischen seinen berechneten Frequenzen und den in den nahen ultraroten Banden des Moleküls tatsächlich beobachteten ist eine gute Bestätigung der Gültigkeit seiner Annahmen. Es ist daher vernünftig anzunehmen, daß im normalen CH_4-Molekül eine zentrale Symmetrie resultiert als Folge der Kraft des *C*-Atomes, die gerade durch die Gesamtkraft der 4 *H*-Atome ausgeglichen wird, die in den vier Ecken eines regulären Tetraeders gelagert sind. Entfernt man nun eines der *H*-Atome, so wird die von dem *C*-Atom herrührende Kraft nunmehr unausgeglichen sein; die Größe dieses Teiles der Kraft wird dann gerade der des einzelnen *H*-Atomes gleich sein. Wir können dieses Bild auf den Fall der höheren Homologen ausdehnen, in denen, falls ein *H*-Atom entfernt wird, immer Kraft resultiert, die gerade der eines einzelnen *H*-Atomes gleich ist, unabhängig davon, ob die Kohlenstoffkette kurz oder lang, offen oder geschlossen ist. Verbindet sich daher ein Radikal oder ein Atom, abgesehen vom *H*-Atom, mit dem Rest einer Kohlenwasserstoffkette, so wird das so entstandene Molekül nicht länger zentrale Symmetrie besitzen. Der im Molekül entstandene Grad von Asymmetrie hängt von der Wirkung dieser Restkraft auf die substituierte Gruppe ab, auf die das Dipolmoment hauptsächlich konzentriert zu denken ist. Die Größe des Dipolmomentes einer homologen Reihe wird daher von der Art der polaren Gruppe, die an Stelle des *H*-Atoms eingeführt wurde, abhängen.

Die normalen Alkohole werden durch Substitution einer *OH*-Gruppe an Stelle eines *H*-Atomes in den entsprechenden Homologen der aliphatischen oder aromatischen Reihen gebildet. Auf Grund der wiedergegebenen Anschauungen sollten die verschiedenen gesättigten, normalen Alkohole, da ja in jedem Falle das gleiche *OH*-Radikal eingeführt wird, die gleiche Dissymmetrie besitzen und damit gleiches Dipolmoment. Die Gültigkeit dieser Annahme wird weiterhin bestätigt durch die Tatsache, daß bei Wasser, wo die Dissymmetrie hervorgerufen wird durch die Einwirkung eines einfachen *H*-Atomes auf das *OH*-Radikal, die Größe des Dipolmomentes[2]) nahezu gleich gefunden wird, wie im Falle der normalen Alkohole.

Ein Dipolmoment von fast konstanter Größe, wie es von verschiedenen Forschern für die

[1]) Ghosh u. Mahanti, Nature **124**, 13, 1929.
[2]) C. T. Zahn, loc. cit.
[3]) Smyth und Zahn, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2501, 1925.
[4]) J. W. Williams, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 94, 1928.

[1]) D. M. Dennison, Astrophys. Journ. **62**, 84, 1925.
[2]) J. W. Williams, Physik. Zeitschr. **29**, 204, 1928.

Gruppe der Ester und Nitroderivate gefunden wurde, kann in ähnlicher Art erklärt werden. Der Unterschied in der Größe des Dipolmomentes ist der verschiedenen Art der charakteristischen polaren Gruppen, wie CH_3COO, C_6H_5COO, CN und NO_2 zuzuschreiben.

Ähnliche Überlegungen erklären, weshalb die in Tab. V angegebenen Dipolmomente für die verschiedenen Alkyl-Halide verschieden und jedoch wieder konstant sind, so lange die Natur des substituierten Atomes sich nicht ändert. Selbst das Dipolmoment des Allyl-Chlorid ist von derselben Größenordnung, wie die der Alkylchloride. Diese Tatsache scheint Höjendahl entgangen zu sein, der Dipolmoment dieser Moleküle aus den alten Daten von Pohrt berechnet hat. Es mag auch darauf hingewiesen werden, daß die in diesen Haliden gefundenen Dipolmomente denjenigen der Wasserstoffhalide nicht gleich sind, da bei diesen Letzteren angenommen

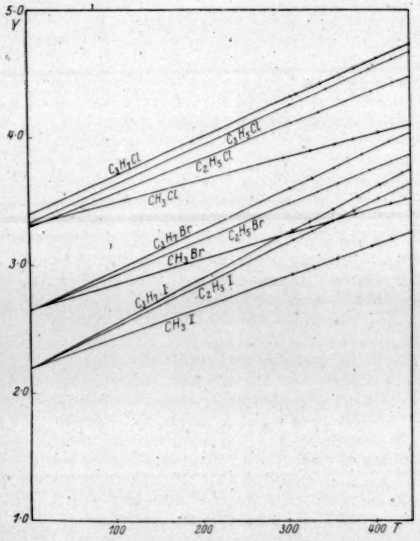


Fig. 3.

wird, daß ihre einfachste Struktur durch das Eindringen des Wasserstoffkernes in den Kreis des Halogenatomes dargestellt wird. Ein solches Eindringen ist jedoch im Falle der organischen Halide nicht möglich, wenn man in Betracht zieht, daß der Kohlenwasserstoffrest kompliziertere Struktur hat. Andererseits bleibt die Reihenfolge der Abnahme im Dipolmoment beim Übergang von den Chloriden zu den Jodiden erhalten. Dies mag auf folgende Tatsache zurückzuführen sein: Von den drei hier betrachteten Halogenatomen hat das Chloratom die kleinste Kernladung und folglich auch die kleinste Anzahl Außenelektronen(?), während das Jodatom, da es die größte Kernladung hat, auch die größte Anzahl solcher Elektronen besitzt. Setzt man nun die drei Halogenatome nacheinander der Wirkung eines Kraftfeldes aus, wie z. B. dem des Kohlenwasserstoffrestes, so ist es klar, daß das *Cl*-Atom am stärksten beeinflußt wird. Das Jodatom wird am wenigsten beeinflußt werden, während das Brom eine mittlere Stellung einnimmt. Außer dieser Tatsache, die der niedrigen Atomnummer und folglich auch kleineren Atomdimension folgt, wird das Chloratom näher dem Kohlenwasserstoffrest liegen als das Brom, während das Jodatom noch weiter entfernt sein wird. Die Daten für die nahen Ultrarotbandenspektren dieser Moleküle unterstützen diese Ansicht und zeigen sukzessives Zunehmen der Kernabstände *C—Cl*, *C—Br* und *C—J*. Das hat weiter zur Folge, daß der Einfluß der vom Kohlenwasserstoffrest herrührenden Kraft auf das Jodatom verringert wird gegenüber dem Brom- oder Chloratom. Man wird daher ein Dipolmoment von langsam abnehmender Größe erwarten, wie es auch die in dieser Arbeit angegebenen Werte für die organischen Halide zeigen.

In diesem Zusammenhang ist es interessant zu bemerken, daß im Falle der anorganischen Halide ihre Dissoziationsenergien[1]), berechnet aus den spektroskopischen Daten und Bildungswärmen, in ähnlicher Weise abnehmen, daß man es mit der Abnahme der Dipolmomente in Analogie setzen muß.

Tabelle VI.

Element	Chlorid	Bromid	Jodid
H	101 *K Cl*	86 *K Cl*	68 *K Cl*
Größe	(2,00)	(1,70)	(1,35)
K	105	90	75
Größe	(2,00)	(1,71)	(1,43)
Ag	70	62	53
Größe	(2,00)	(1,77)	(1,51)
Tl	78	74	61
Größe	(2,00)	(1,89)	(1,56)

Es besteht daher eine recht gute Übereinstimmung zwischen diesen Verhältnissen und den Dipolmomentwerten der organischen Halide. Wenn man das Dipolmoment als ein Maß der Kraft ansehen kann, die die Konstituenten des

1) R. Mecke, Bandenspektra und ihre Bedeutung für die Chemie, S. 41, 1929.

Moleküls zusammenhält, so darf wohl geschlossen werden, daß die Jodide, entsprechend ihrem kleinen Dipolmoment, nur eine schwache Bindung besitzen. Die Jodide lassen sich in der Tat auch sehr leicht dissoziieren, sogar schon durch Lichtabsorption. Es ist daher allgemein üblich, bei der Einführung irgendeiner Gruppe in einer Verbindung deren höhere Halogenderivate zu verwenden.

Tab. III zeigt, daß die Werte von $\varepsilon_0 - 1$, die aus der Neigung der Geraden bestimmt wurden, über die Fehlergrenzen hinaus wesentlich von denen für $n^2 - 1$ abweichen. Solch eine Differenz ist aber zu erwarten. Nach der neuen Quantenmechanik ist das permanente Dipolmoment eines Moleküls für die „Niederfrequenzelemente" verantwortlich und gibt einen beträchtlichen Beitrag zur Polarisation nur bei sehr langen Wellenlängen und beeinflußt so die Gestalt der Dispersionskurve nur im fernen Ultrarot. Deshalb sollte man erwarten, daß die Extrapolation der Dispersionskurven vom sichtbaren Licht auf unendlich lange Wellenlängen einen Wert n_∞^2 für das Quadrat des Brechungsindex liefert, welcher nur dem Teil der Dielektrizitätskonstante entspricht, der von den „Hochfrequenzelementen" oder der induzierten Polarisation herrührt. In anderen Worten: Wir sollten eigentlich setzen: $n_\infty^2 - 1 = \varepsilon_0 - 1$, wie aus der Neigung der Kurven berechnet. Selbst dann ist es noch möglich, daß die beiden Werte nicht übereinstimmen. Debye, Ebert und andere haben eine Erklärung dieser Diskrepanz im folgenden vorgeschlagen: Außer den „elektronischen" Absorptionsfrequenzen und dem reinen Rotationsspektrum, das im fernen Ultrarot liegt und der Polarisation durch permanente Dipole entspricht, muß noch das „Schwingungsspektrum", das aus Kernschwingungen entsteht, berücksichtigt werden. Dieses liegt gewöhnlich im Ultraroten und ist vom Sichtbaren weit genug entfernt, so daß es keine Unregelmäßigkeit in den regulären Dispersionskurven für das sichtbare Licht hervorrufen kann. Folglich schließt die Extrapolation dieser Kurven bis zu unendlichen Wellenlängen diesen Beitrag der Schwingungen zur Polarisation nicht ein. Könnte man die Dispersionskurve durch das Ultrarote hindurch aufzeichnen, so würde der Brechungsindex ein Maximum werden bei Resonanz mit jeder der Schwingungsfrequenzen und dann abfallen bis zu einem Wert bei unendlich langen Wellenlängen; dieser würde in diesem Falle größer sein als der Wert für n_∞^2, der durch Extrapolation der einfachen Kurven in dem sichtbaren Bereich erhalten wird. Zieht man diese Tatsachen mit in Betracht, so ist der aus der Neigung der Kurven bestimmte Wert für $\varepsilon_0 - 1$ zufriedenstellend.

Die Untersuchungen wurden im Applied Physics Laboratory, Calcutta University, ausgeführt. Zum Schlusse möchte ich nicht verfehlen, Herrn Prof. Dr. P. N. Ghosh meinen besten Dank auszusprechen, dessen Hilfe während der ganzen Zeit der Versuche dauernd in Anspruch genommen und auch stets gern gewährt wurde. Außerdem möchte ich noch Herrn Dr. B. B. Ray für die von ihm freundlichst gegebene Gelegenheit, mit ihm einige Punkte des Problems zu diskutieren, danken.

Calcutta, Indien, 8 Januar 1930.

(Eingegangen 26. Januar 1930.)

Über eine exakte philosophische Methode, welche auch für die Physik relevant ist.

Von Hugo Dingler.

Philipp Frank hat in seinem geistvollen Prager Vortrag „Was bedeuten die gegenwärtigen physikalischen Theorien für die allgemeine Erkenntnislehre" (Die Naturwissenschaften **17**, 1929, Heft 50, 51, S. 971) implizit der Meinung Ausdruck gegeben, daß es keine besondere „philosophische" Methode gäbe, welche für die Physik relevant wäre. An sich gibt es natürlich keine philosophische Methode, deren sich ein Physiker nicht bedienen könnte, insofern gibt es also keine spezifisch philosophischen Methoden. Eine andere Frage ist, ob es philosophische Methoden im gewöhnlichen Sinne gibt, von denen der Physiker für seine Zwecke exakten Gebrauch machen kann. Wenn ich Frank recht verstehe, so meint er, daß es außer den in seinem Aufsatze erwähnten physikalischen Methoden (Experiment und mathematischer Ansatz) überhaupt keine Methoden gäbe, welche für die Physik von Bedeutung sein könnten. Ich möchte hier nun kurz auf eine exakte Methode hinweisen, welche auch für die Physik von großer Wichtigkeit ist, aber unter den von Frank erwähnten nicht auftritt.

Ich will diese Methode als die des „geordneten Systemdenkens" bezeichnen. Sie ist nicht nur für die Physik von Bedeutung, sondern für alle erklärenden Naturwissenschaften und für die Philosophie selbst, und kann daher, weil über die Einzelwissenschaften hinausgreifend, im eigentlichen Sinne als philosophische bezeichnet werden.

Sie besteht in dem Bestreben, sich im ganzen Bereiche der Wissenschaft darüber bewußt zu werden, in welcher gegenseitigen Abhängigkeit

alle denkerischen und zielstrebigen manuellen Maßnahmen, die wir zum Zwecke der Wissenschaftsgewinnung ausführen, untereinander stehen. Sie untersucht die Frage, welche dieser Maßnahmen bereits vorausgegangen sein müssen, um eine weitere ausführen zu können. Durch die umfassende Anwendung dieser Fragestellung erhalten diese Maßnahmen dann eine „logische Rangordnung", analog etwa den Sätzen in einem Aufbau der Elementargeometrie. Hierdurch wird insbesondere das vermieden, was man „Zirkel" nennt, die sich hier durch eine falsche Reihenfolge solcher Maßnahmen dokumentieren, indem etwa bei einer wissenschaftlichen Überlegung eine Maßnahme B auf eine andere A als folgend angenommen wird, während A selbst erst durch die Maßnahme B ermöglicht ist.

Eine nach diesem Gesichtspunkte geordnete Gruppe von wissenschaftlichen Maßnahmen nennen wir ein „geordnetes System" von solchen, und die Forderung solcher Ordnung dieser Maßnahmen kurz die „Systemforderung". Da alle physikalischen Maßnahmen mehr oder weniger untereinander verknüpft sind, so folgt die Existenz eines einheitlichen „geordneten Systems der physikalischen Erkenntnisakte", zu denen in erster Linie auch die experimentellen Maßnahmen und die zu diesen führenden geistigen und manuellen Handlungen gehören. Insofern kann man etwa von einer „kritischen Physik" sprechen, welche sich bestrebt, alle Erkenntnisakte (nicht nur die mathematischen) in die genaue denkerische Ordnung einzubeziehen.

Innerhalb des mathematischen Teiles einer Wissenschaft ist diese „Systemforderung" durch die Art der Mathematik von selbst gewährleistet. Von besonders klärender und heuristischer Bedeutung wird sie jedoch im Bereiche des nichtmathematischen Teiles. Auch im nichtmathematischen Teil der Physik gibt es „System". Ich will hier in Kürze an zwei Beispielen der Physik die Art dieses Verfahrens zu illustrieren versuchen.

Betrachtet man die Physik als Ganzes, so möchte man zunächst zu der Meinung neigen, daß diese auf Grund der Systemforderung so anzuordnen sei, daß etwa die kleinsten (momentanen) Bausteine in der Systemordnung allen anderen Erscheinungen vorausgehen, z. B. also die Elektronen. Dem ist jedoch nicht so. Die exakte Elektronenvorstellung ist selbst schon Folge einer großen Reihe sehr komplizierter wissenschaftlicher Maßnahmen, kann also in der Reihe der Maßnahmen nicht zuerst stehen. Die ersten Maßnahmen der Physik sind vielmehr diejenigen ersten (denkerischen und manuellen) Maßnahmen, welche zu den Elementen des physikalischen Apparatebaues für messende Experimente führen. Von da aus lassen sich dann alle weiteren Maßnahmen so anordnen, daß sie genau der Systemforderung genügen. So sind die experimentellen und denkerischen Maßnahmen, welche zum Begriff des Elektrons führen, systematisch primär gegenüber diesem Begriff selbst. Daraus folgt zunächst, daß nicht alle Gesetze der Physik auf Elektronengesetze zurückgeführt werden können, denn in der natürlichen Reihenfolge der physikalischen Erkenntnisakte gehen der Bildung des Elektronenbegriffes viele andere Gesetze und Maßnahmen vorher, die zu ihm nötig sind. Der erstere Begriff besteht sozusagen nur relativ zu letzteren. (Dieses „Vorhergehen im geordneten System der physikalischen Erkenntnisakte" darf nicht verwechselt werden mit einem „historischen Vorhergehen". Die historische Aufeinanderfolge und die systematische sind weitgehend voneinander unabhängig. Historisch kann ein Gedanke auftreten, ohne daß er bereits seine systematische Begründung und Einordnung im System erfährt. So kann der pythagoräische Lehrsatz geahnt werden, bevor er im System der Elementargeometrie aus den Axiomen ableitbar ist. Ja, ein richtiger Gedanke kann historisch zuerst unter falscher Begründung aufgetreten sein. Auch mit dem „psychologischen" Ablauf hat die systematische Ordnung nichts zu tun, sondern lediglich mit der sachlichen Ermöglichung des einen Schrittes durch den anderen.)

Auch mit Grundgleichungen mathematischer Art kann die hier gemeinte Systematik nicht beginnen, denn auch ihrer Aufstellung gehen schon viele geistige und manuelle systematische Maßnahmen in unserem Sinne vorher, auf denen sie beruhen und von denen sie abhängig sind. Alle mathematischen Gleichungssysteme der Physik erhalten vielmehr ihren Ort später innerhalb der hier betrachteten Systematik.

Etwas ganz Analoges ist zu sagen bezüglich der „statistischen Gesetzmäßigkeiten". Bevor gewisse Messungen durch statistische Vorstellungen interpretiert werden können, müssen eine Reihe von denkerischen und experimentellen Maßnahmen ausgeführt sein. Letztere gehen ihnen also systematisch vorher. Es folgt, daß nicht alle Gesetze und Maßnahmen der Physik sogleich statistisch interpretiert werden können, das System der Physik kann nicht mit statistischen Vorstellungen beginnen, im System müssen diesen nicht-statistische oder „ganzheitliche" Gesetzmäßigkeiten in der Aufstellung vorhergehen. Die zu statistischen Interpretationen verwendeten Messungen existieren nur relativ zu den ganzheitlichen Gesetzen, die zur Herstellung der messenden Apparate verwendet wurden, und

können sich von dieser systematischen Erbschaft nicht befreien. Diese vorhergehenden Gesetze hinterher selbst wieder als statistische begründen zu wollen, würde einen Zirkel bedeuten. Will man in diesen Zusammenhängen den Terminus „Kausalität" verwenden, so heißt dies, daß den statistischen Abhängigkeiten im System nichtstatistische, ganzheitliche Kausalitäten vorhergehen müssen, daß nicht alle Kausalitäten der Physik statistisch interpretiert werden können.

Man kann zwar stets einen physikalischen Apparat, der auf Grund ganzheitlicher Gesetze aufgebaut ist, und in seiner Verwendung später zu statistischen Interpretationen führt, hinterher selbst als ein Objekt statistischer Interpretation behandeln. Aber er hat beidemale eine verschiedene Funktion: im ersten war er Mittel, im zweiten Objekt. Will man die statistischen Gesetze, die durch ihn gewonnen wurden, auf ihn selbst später anwenden, so kann dies nur so geschehen, daß diese Gesetze seine erste Funktion logisch unablegbar mit sich tragen. Die erste Funktion bleibt also stets logisch primär. Jedenfalls kann die spätere statistische Betrachtung des Apparates seine erste ganzheitliche Anwendung zur Gewinnung der statistischen Gesetze nicht begründen, und die Ganzheitlichkeit der ersten Gesetze nicht ungeschehen machen oder aufheben.

Diesen Gedanken hat Max Planck angedeutet: „Aber das Gerüst [sc. einer physikalischen Theorie] bedarf auf jeden Fall eines festen Grundes, wenn es nicht in der Luft stehen soll, und wenn das Postulat der unverbrüchlichen Kausalität sich nicht mehr wie bisher als Grundlage eignen sollte, so liegt doch zunächst einmal die Gegenfrage nahe, was denn nun für die „akausale" Physik als Grundlage eingeführt werden soll. Denn ganz ohne irgendeine Voraussetzung läßt sich doch überhaupt keine physikalische Theorie entwickeln, ..." (Die Naturwissenschaften 1929, S. 733). Ebenso findet sich der Systemgedanke in der Äußerung von E. Schrödinger: „Aber die physikalischen Gesetze, die wir finden, sind Funktion der Geometrie, die wir anwenden" (ibid. S. 732).

Maßnahmen beim Apparatebau, welche so beschaffen sind, daß sie die Erreichung des Zieles erst ermöglichen, die sich also beim denkerischen Vorausplanen des Apparates als notwendige „Bausteine" oder „Schritte" des Aufbaus erweisen, und so dem vollendeten Apparat notwendig in ihrer Ausübung vorausgehen, sind es also, von denen hier die Rede ist. Wir wollen sie „wesentliche oder fundierende Maßnahmen" des Apparates nennen. So ist z. B. die Geradmachung einer Kante eine fundierende Maßnahme für die Herstellung einer optischen Bank. Es bedarf jeweils genauer Kritik oder Untersuchung, welche Maßnahmen in einem bestimmten Falle fundierend sind, welche nicht. Die ersteren nämlich sind es, an welchen die Begriffsbildung und das logische Schließen bezüglich eines Experimentes ansetzen muß, sie sind die „Bedingungen" des Experiments. Ihrem „Vorausgehen" beim manuellen Aufbau entspricht nach der begrifflichen Fassung im Logischen die Funktion einer „logischen Prämisse". Diese Maßnahmen geistiger oder manueller Natur sind der Gegenstand der eigentlichen physikalischen „Grundlagenforschung". Das alte Wort, alles Physikalische komme aus der Erfahrung erweist sich als zu wenig differenziert, da unberührte Natur und durch zielbewußte Maßnahmen von uns geformte Natur unterschieden werden müssen. Erst letztere liefert die messende Physik. So ist es besser zu sagen: alle messende Physik kommt aus dem Experiment bzw. den Apparaten (und nicht aus der unberührten Natur, der einfachen Erfahrung).

Der Gesichtspunkt der „Maßnahmen" (oder, wie er sagt „Operationen") wurde (neben meinen eigenen Schriften) in vorzüglicher Weise in den Vordergrund gestellt von P. W. Bridgman, „The logic of modern physics" New York 1927[1]). (Es besteht hier wohl ein gewisser Zusammenhang mit dem amerikanischen Pragmatismus der James, Dewey usw.). Nur fehlt Bridgman noch der Gesichtspunkt des Systems im obigen Sinne, welcher erst eine zielbewußte Ordnung hereinzubringen und die Abhängigkeit der Maßnahmen voneinander zu berücksichtigen gestattet[2]). Jedenfalls scheint mir dieser Systemgedanke einer tieferen Würdigung in der Physik wert, seine nähere (schon durch die Logik gebotene) Verfolgung dürfte von heuristischer und klärender Bedeutung sein.

1) Siehe meine Rezension in dieser Zeitschrift vom 1. Oktober 1928.

2) Näheres über die hier notwendig nur kurz skizzierten Gedanken wird meine in Bälde erscheinende Schrift „Das System. Das philosophisch-physikalische Grundproblem und die exakte Methode der Philosophie". München 1930, bringen. Über einschlägige Untersuchungen siehe mein Buch „Das Experiment, sein Wesen und seine Geschichte", München 1928.

(Eingegangen 26. April 1930.)

BESPRECHUNGEN.

J. Nikuradse, Untersuchungen über die Strömungen des Wassers in konvergenten und divergenten Kanälen. (Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Strömungsforschung, Göttingen). Gr.-8°. IV u. 49 S. Mit 28 Abb. und 14 Zahlentafeln. Berlin 1929. VDI-Verlag G. m. b. H. (= Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens Heft 289). RM 6.—, (für VDI-Mitglieder RM 5.40.)

Die vorliegende Untersuchung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Strömungsforschung in Göttingen beschäftigt sich mit dem technisch wichtigen Problem der Strömungs- und Widerstandsverhältnisse in erweiterten und verengten Kanälen. Von den meisten ihrer Vorgänger unterscheidet sie sich durch ihren modernen Standpunkt, d. h. durch die Nutzbarmachung der neueren hydrodynamischen Leitlinien, die ja zum großen Teil ihre Geburtsstätte in Göttingen haben. So werden ihre experimentellen Ergebnisse auch zur weiteren Erforschung der besonders physikalisch-theoretisch interessierenden Fragen nach der Struktur der turbulenten Strömung (Impulsaustauschgröße, Mischungsweg) verwertet. Sie können als ein schöner Beweis für die Richtigkeit und Zweckmäßigkeit des von Prandtl ausgebauten Gedankens gelten, die Grundlagen der kinetischen Gastheorie sinngemäß auf die gröberen Gebilde der Flüssigkeitsströmung (Wirbelballen) anzuwenden und so z. B. an Stelle der dortigen freien Weglänge hier den „Mischungsweg" treten zu lassen.

Für die heute bereits allgemein als höchst ökonomisch erkannte Darstellungsweise in dimensionslosen Größen ist es sehr begrüßenswert, daß sie hier eine weitere Anwendung gefunden hat. Besonders erfreulich ist, daß die Experimente zeigen, daß zur restlosen Erfassung der Problems mit zwei zweckmäßig formulierten Variablen (einer abhängigen und einer unabhängigen) auszukommen ist. Als solche ergeben sich ein „dimensionsloser Druckanstieg" Γ und eine verallgemeinerte Reynoldssche Zahl $\alpha \sqrt{R}$, wo α der Keilwinkel und R die Reynoldssche Zahl ist. Γ ist allerdings etwas kompliziert; es ist

$$\Gamma = \frac{1}{\varrho} \frac{dp}{dx} \frac{\delta^{3/4}}{\nu^{1/4} U^{7/4}}$$

(ϱ = Dichte, ν = kinematische Zähigkeit, U = Maximalgeschwindigkeit, δ = „Verdrängungsdicke", ein Maß für die Abweichung von der gleichförmigen Geschwindigkeitsverteilung). Zur wirksamen technischen Ausnutzung der so tabellarisch und in Kurven wiedergegebenen Gesetzmäßigkeit sind recht umständliche Berechnungen auszuführen, für die ein Rezept unmittelbar nicht angegeben ist. Es würde die praktische Verwendbarkeit der wichtigen Ergebnisse sicher sehr erleichtern, wenn in dieser Richtung handliche Tabellen und Kurven (für U und δ) veröffentlicht würden.

Vom physikalischen und technischen Gesichtspunkt aus ist noch die Feststellung erwähnenswert, daß eine Ablösung der Strömung bei $\alpha = 5°$ eintritt.

Redaktionell seien ein paar Bemerkungen gestattet. Es wäre zu begrüßen, wenn die verwendeten R-Werte explizite angegeben würden; ferner wenn eine größere Konformität zwischen den Fragestellungen der Einleitung und der Zusammenfassung der Ergebnisse am Schluß gegeben wäre. Schließlich sollte hier das technisch wichtigste Ergebnis des eindeutigen Zusammenhangs zwischen Γ und $\alpha \sqrt{R}$ nicht verschwiegen werden.

Besonders erfreulich erscheint die Wiedergabe zahlreicher Zahlentafeln und Kurven der Teilergebnisse. Sie werden der technischen Verwertung des wertvollen Materials sicher zugute kommen.

L. Schiller.

M. Planck, Das Weltbild der neuen Physik. Gr.-8°. 52 S. 2. Aufl. Leipzig 1929. Joh. Ambr. Barth. RM 2.70.

Die Aufgabe des physikalischen Weltbildes kann man in doppelter Weise formulieren: entweder als möglichst vollständige Erkenntnis der realen Welt (metaphysischer Realismus) oder als möglichst einfache Beschreibung der Sinnenwelt (Positivismus). Eine Entscheidung zwischen beiden Formulierungen ist rein logisch unmöglich; sie ist für den einzelnen Forscher abhängig von seiner philosophischen Grundeinstellung. Die glückliche, gegenseitige Ergänzung beider Formulierungen gewährleistet den Fortschritt der Physik. Die erstere verhilft der vorwärtstastenden Phantasie zu befruchtenden Ideen; die zweite hält den Forscher auf dem sicheren Boden der Tatsachen fest. Der Fortschritt der Physik ist gekennzeichnet einerseits durch manuelle und theoretische Herrschaft über ein ständig wachsendes Tatsachenmaterial, andrerseits durch immer weitere Abkehr des theoretischen Gebäudes von den Formelementen unserer Sinnesempfindungen. Vielleicht läßt sich diese Abkehr als fortschreitende Annäherung an die transsubjektive, reale Welt deuten.

Neben der weiteren, erfolgreichen Durchführung des jahrhundertealten Programms, qualitative Unterschiede auf Quantitätsunterschiede zurückzuführen, ist die Entwicklung der letzten 20 Jahre vor allem durch die Aufstellung der Relativitäts- und der Quantentheorie charakterisiert. Erstere stellt die höchste Stufe der formalen Vollendung der klassischen Physik dar. Die Quantentheorie dagegen steht zunächst im schroffen Gegensatz zur klassischen Physik, der am schärfsten in der Weiterentwicklung der Theorie durch Heisenberg, de Broglie und Schrödinger zum Ausdruck kommt. Für die klassische Mechanik ist die einfachste Bewegung, aus der sich alles aufbaut, die des materiellen Punktes. In der Quantentheorie dagegen ist das Elementare die einfach periodische Welle. Der materielle Punkt der klassischen Mechanik stellte sich von diesem Standpunkte aus dar als eine Superposition von Wellen, deren Amplitudenquadrat in einer bestimmten Stelle Ausdruck für die Anwesenheitswahrscheinlichkeit des Punktes ist, und die sich überall durch Interferenz auslöschen und nur an diesem einen Punkte verstärken. Daraus ergibt sich die merkwürdige Konsequenz, daß Ort und Impuls eines materiellen Punktes sich prinzipiell nicht gleichzeitig genau bestimmen lassen, im scharfen Gegensatz zur klassischen Mechanik. Weder die reine Wellenmechanik, die bereits sehr fruchtbare Anwendungen gefunden hat, noch die reine Korpuskulartheorie können den Forderungen der Physik vollständig Genüge leisten. Das Zwischengebiet, in dem beide eine gleichwertige Rolle spielen, ist vorläufig noch ein Gebiet dunkler Fragen.

Gegen die neue Wellenmechanik lassen sich naturgemäß mancherlei Bedenken erheben. So z. B. dagegen, daß sie die Begriffe Koordinate und Impuls aus der klassischen Mechanik übernimmt, während sich dann herausstellt, daß beide gar nicht gleichzeitig genau bestimmt werden können. Ferner scheint mit der Einführung der Wahrscheinlichkeit zunächst die strenge Kausalität aufgehoben. Indessen ist die Aufhebung der Kausalität vielleicht nur eine scheinbare, bedingt durch eine falsche, der Korpuskulartheorie entnommene Fragestellung. In der klassischen Physik war die Konfiguration determiniert; hier in der Quantenmechanik aber können wir das nur von der Materienwelle verlangen. Deren Verlauf aber ist in der Tat determiniert.

Schriften von Max Planck bedürfen beim Leserkreis dieser Zeitschrift keiner besonderen Empfehlung. Die vorliegende Abhandlung enthält eine meisterhafte mit kompetenter Kritik geschriebene Darstellung der Arbeit am physikalischen Weltbild. Der Nichtfachmann wird wahrscheinlich nicht allen Teilen der Schrift mit gleichem Verständnis folgen können; er wird sich auch manchmal vor lauter formalistischem Rüstzeug vergebens nach dem eigentlichen Welt-„Bild" umschauen. Aber das ist bedingt durch den engen Rahmen der Abhandlung, bzw. durch die Natur der Sache. Im übrigen wird es nichtsdestotrotz auch für Leser eines weiteren Kreises von Genuß und Nutzen zugleich sein, den Gärungsprozeß der modernen Physik von Plancks hoher Warte aus betrachten zu dürfen. R. Döpel.

H. Barkhausen, Elektronen-Röhren. 3. Bd. (Empfänger). Gr.-8°. IV u. 255 S. Mit 124 Abb. Leipzig 1929. S. Hirzel. RM 8.—, geb. RM 10.—.

Der vorliegende dritte Band bringt das bekannte Werk, dessen beide erste Bände bereits in dritter Auflage erschienen sind, zum Abschluß. (Bespr. von Bd. I: diese Zeitschr. **24**, 270, 1923.) Band I enthielt die elektronentheoretischen Grundlagen und die Verstärker, Band II behandelte den Leistungsumsatz und die Selbsterregung. In direkter Fortsetzung hiervon enthält Band III: V. Entdämpfung, VI. Gleichrichter, VII. Empfänger. Wer den Entwickelungsgang der Empfänger kennt, wird es verständlich finden, daß dieser Band etwas später erschien, als geplant war. Die nun gegebene Behandlung der Empfänger ist von vorzüglicher Klarheit der Darstellung. Der teilweise recht komplizierte Stoff ist von Barkhausen mit großem Lehrgeschick bearbeitet. Die Kernpunkte werden in wohldurchdachten Sperrdrucksätzen — schon im Text — hervorgehoben und am Schluß der einzelnen Kapitel findet man sorgfältige Zusammenfassungen, die z. T. auch praktisch wichtige Zahlenangaben berücksichtigen. Auch die Abbildungen, die zum Teil einer Reihe von Arbeiten des Barkhausenschen Instituts in Dresden entnommen sind, sind recht zweckmäßig angelegt. Der Schwerpunkt der Arbeit darf in der Klarstellung der physikalischen Prinzipien erblickt werden; trotzdem ist systematisch der Übergang zur technischen Anordnung im Auge behalten und durch vielfache quantitative Angaben — vgl. z. B. „§ 41. Größenordnungen" — unterstützt worden. Auf Einzelheiten des sehr inhaltsreichen Bandes kann hier nicht eingegangen werden, besonders hinweisen möchten wir aber auf Teil VI, C, der die Röhren mit Gitter (Audiontheorie!) und auf Teil VII, der mit großem Geschick Empfängerprobleme behandelt, und manchem Leser, der sich bisher über gewisse Empfängertypen den Kopf zerbrochen hat, sehr willkommen sein wird. Im Hinblick auf spätere Auflagen wäre vielleicht der Wunsch nach etwa anhangsweise zu gebender Literaturübersicht gestattet.

H. Hörig.

W. Gerlach und E. Schweitzer, Die chemische Emissionsspektralanalyse. Grundlagen und Methoden. Gr. 8°. VI und 120 S. Mit 53 Fig. Leipzig 1930. L. Voss. Preis kart. RM 12.6c.

Dieses Buch ist in erster Linie für Nichtphysiker geschrieben, für Analytiker, Metallfachleute, Mineralogen, denen es zur Vornahme guter Spektralanalysen unentbehrlich sein wird. Man findet eine einfache, nach jeder Richtung aufschlußreiche Anleitung zur Ausführung von qualitativen, besonders aber von quantitativen Analysen durch zahlreiche vorbildliche Figuren, Beispiele und praktische Anwendungen erläutert. Doch muß auch dem Physiker eine gründliche Durchsicht warm empfohlen werden, zumal die meisten Originalarbeiten in chemischen Zeitschriften erschienen und daher für die meisten Physiker schwer zugänglich sind. Die Spektralanalyse, der Ausgangspunkt der gesamten modernen Spektroskopie, ist hier auf Grund des neueren experimentellen und theoretischen Ausbaues zu einer Vollkommenheit entwickelt, die als maßgebendes Vorbild für die Art anzusehen ist, wie die Physik den Schwesterwissenschaften und der Technik bei der Beantwortung von Fragen helfen kann, die mit anderen Mitteln nur schwer oder überhaupt nicht gelöst werden können. Die spektralanalytische Prüfung von Materialien auf Reinheit und auf Homogenität wird übrigens auch als solche für viele Experimentalphysiker praktisch bedeutsam sein, wenn bei Präzisionsuntersuchungen die genaueste stoffliche Definition von Versuchsobjekten gewährleistet sein muß. Die technische Ausstattung des Buches ist sehr einnehmend und wird seiner dringend wünschenswerten Verbreitung nur förderlich sein. L. Ebert.

C. A. Bjerknes, Niels Henrik Abel. Eine Schilderung seines Lebens und seiner Arbeit. Umgearbeitete und gekürzte Ausgabe aus Anlaß von Abels 100jährigem Todestag von V. Bjerknes. Ins Deutsche übertragen von Else Wegener-Köppen. Kl.-8°. V u. 136 S. Mit 1 Bildnis. Berlin 1930. J. Springer. RM 6.60, geb. RM 7.80.

Wie Abel — einer der ganz Großen, welche die Geschichte der Mathematik kennt — in Not und Mißerfolg von einer großen Entdeckung zur anderen schreitet, wie er kämpft und dann dem Tode verfällt in dem Augenblick, wo die Anerkennung unterwegs ist, dies und überhaupt seine Persönlichkeit wird uns in vorliegender Biographie aufs eindringlichste nahegebracht, vielfach von Abel selbst durch Wiedergabe seiner Briefe. Wie der Herausgeber im Vorwort mitteilt, hat er sich angelegen sein lassen, bei der vorliegenden Umarbeitung „das schwer belastende Mathematische zu reduzieren". Und er hat in der Tat eine Schilderung von Abel geschaffen, die einem weiten Leserkreis zugänglich ist und die jeden fesseln wird, der sie zur Hand nimmt. Haupt.

L. Schrutka, Theorie und Praxis des logarithmischen Rechenschiebers. Gr.-8°. XII u. 102 S. 2. Aufl. Leipzig u. Wien 1929. Franz Deuticke. RM 4.—.

Nach einer Darlegung des Prinzips der logarithmischen Rechenschieber wird die einfachste und am weitesten verbreitete Form des Rechenschiebers beschrieben; dann werden alle wichtigeren, damit ausführbaren Operationen behandelt (Proportionsrechnung, Multiplikation, Division, Quadrieren, Kubieren, Quadrat- und Kubikwurzeln, trigonometrisches Rechnen, [Addition, Subtraktion]; schließlich werden Betrachtungen über die Stellenzahl und die zu erzielende Genauigkeit angestellt. Auch andere Arten von Rechenschiebern werden kurz besprochen.

Die kleine Schrift ist ein photomechanischer Neudruck der ersten Auflage (1911), die durch eine Anzahl Nachträge auf den gegenwärtigen Stand gebracht wurde. An einzelnen Stellen sind die Darlegungen vielleicht etwas breit ausgefallen. Die begrifflichen Darstellungen praktischer Ausführungen werden leicht komplizierter als die betreffende Handhabung selbst. Ob der am Anfang stehende Praktiker daher von der Broschüre mehr haben wird als von einer der jedem guten Rechenschieber beiliegenden, kürzer gefaßten Gebrauchsanweisungen, scheint dem Ref. zweifelhaft. Dagegen wird derjenige, der sich gern ein umfassendes Bild aller Möglichkeiten des Rechenschiebers machen möchte, in der vorliegenden Schrift eine willkommene Darstellung finden.

R. Döpel.

A. Defretin, Cours d'électricité industrielle. Tome I: L'Électricité dans la Science de l'Ingénieur. XI und 582 S. Mit 255 Fig. im Text u. 66 auf Tafeln. Paris 1929. Hermann et Cie. Preis: br. fr. 95.—, kart. fr. 100.—.

Der vorliegende Band des dreibändig gedachten Gesamtwerkes, das eine Einführung in die Theorie und Praxis der elektrischen Maschinen geben will, beschäftigt sich mit den allgemeinen theoretischen Grundlagen, sowie im speziellen mit Generatoren, Motoren, Umformern, Transformatoren und Gleichrichtern. Als Lehrbuch für solche Studierende oder Ingenieure gedacht, denen in ihrem Berufe eine genauere Kenntnis dieser Maschinen erwünscht ist, ohne daß sie sich für dieses Gebiet spezialisieren wollen, gibt es die Vorlesungen wieder, die der Verfasser an einer höheren Ingenieurschule (T. H.) gehalten hat. Die nötigen Formeln und Konstruktionen sind daher ausführlich besprochen und durch viele Skizzen und Schemata veranschaulicht. Immer ist Gewicht gelegt auf die Ausführung in der Praxis, illustriert durch viele Photographien von wirklich ausgeführten Maschinen.

H. Sack.

Tagesereignisse.

Die Hauptversammlung des **Vereins Deutscher Chemiker** findet vom 10. bis 14. Juni 1930 in Frankfurt a. M. statt. Die allgemeine Sitzung bringt drei Vorträge von Walden-Rostock über Goethe und die Chemie, von v. Braun, Frankfurt a. M. Neuere Forschungen auf dem Gebiete des Erdöls und von Caro über die weltpolitische Bedeutung der chemischen Industrie.

Eine gemeinsame Sitzung bringt einen Vortrag von Binz, Berlin, über Jodpyridonderivate zur Wiedergabe von Nieren und Harnwegen im Röntgenbild und einen zweiten von Stock, Karlsruhe, über epidiascopische Projizierung von Vorlesungsversuchen mit dem neuen Zeissschen Epidiascop. Aus dem reichen Inhalt der zahlreich angemeldeten Vorträge der Fachgruppen sei hervorgehoben: In der Fachgruppe für analytische Chemie: Die Adsorption in der analytischen Chemie; für anorganische Chemie: Über die Entwicklung der anorganischen Industrie auf Grundlage neuerer wissenschaftlicher Forschungen; für organische Chemie: Über methodische Fortschritte der letzten Jahre; für Brennstoff- und Mineralölchemie: Über die Synthese von Betriebsstoffen und deren Untersuchung; für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe: Über die chemische Forschungsarbeit; für Geschichte der Chemie: Über antike Maltechnik; für Chemie der Farben- und Textilchemie: Über Kunstseide; für Photochemie und Photographie: Über Methodisches bei Lichtreaktionen; für Landwirtschaftschemie: Über Kali, Phosphorsäure und Stickstoff; für gerichtliche, soziale und Lebensmittelchemie: Über Gifte, Lösungsmittel und Vitamine.

Die Stadt Regensburg veranstaltet im September eine Keplergedächtnisfeier (gestorben 15. Nov. 1630 in Regensburg).

Vorläufiges Programm:

24. September: Huldigungsakt am Keplerdenkmal; Begrüßungsabend.

25. September: Festakt im Reichssaal; Huldigungsakt vor der Keplerbüste in der Walhalla.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Breslau Fräulein Dr. Hedwig Kohn für Physik.

Ernannt: Der ord. Professor der Mathematik an der Technischen Hochschule Aachen Dr. Heinrich Brandt in gleicher Eigenschaft an der Universität Halle, der a. o. Professor an der Universität Erlangen Dr. Günther Scheibe zum ord. Professor der Chemie ebenda, der Abteilungsvorstand im Karpow Institut Moskau Dr. I. Kasarnowsky zum a. o. Professor für anorganische Chemie an der Universität Moskau.

Ehrung: Der ord. Professor der Theoretischen Physik an der Universität München Geh. Hofrat Dr. Arnold Sommerfeld wurde zum auswärtigen Mitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften gewählt, dem ord. Professor für Gärungschemie an der Technischen Hochschule München Dr. Heinrich Lüers wurde der Nacherpreis in Höhe von 8000 RM in Anerkennung seiner Verdienste um die Chemie des Brauwesens verliehen.

Gestorben: Der Professor an der Universität Oslo Dr. Frithjof Nansen, der frühere ord. Honorarprofessor der theoretischen Physik an der Universität Marburg Geh. Regierungsrat Dr. Wilhelm Feussner.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.